

N° D'ORDRE :

855.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. T. MARIE,

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1895, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, }
BOUTY, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

N° D'ORDRE :

855.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. T. MARIE.

Professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juin 1895, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, }
BOUTY, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	DARBOUX, Professeur.....	Géométrie supérieure.
PROFESSEUR HONORAIRE ...	PASTEUR.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
PROFESSEURS	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
PROFESSEURS ADJOINTS	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
SECRÉTAIRE	FOUSSEREAU.	

A

M. LE PROFESSEUR E. JUNGFLEISCH.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse affection.

T. MARIE.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
TABLE DES MATIÈRES.....	V
TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.....	VII
INTRODUCTION.....	I

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I. — Étude des procédés de préparation de l'acide cérotique donnés par les auteurs.....	8
CHAPITRE II. — Préparation du mélange des acides cérotique et mélissique.....	14
CHAPITRE III. — Séparation des acides cérotique et mélissique..	18
CHAPITRE IV. — Vérification de la pureté des produits obtenus..	25
CHAPITRE V. — Comparaison entre les acides libres de la cire et les acides obtenus par oxydation des alcools au moyen de la chaux potassée.....	30

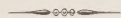
DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — Produits d'oxydation.....	34
CHAPITRE II. — Propriétés des acides cérotique et mélissique et de leurs éthers méthylique et éthylique.....	49
CHAPITRE III. — Éthers glycériques.....	55
CHAPITRE IV. — Chlorures acides. Amides. Nitriles.....	62
CHAPITRE V. — Discussion générale. — Carbone saturé dérivé de l'acide cérotique.....	68

TROISIÈME PARTIE.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION.

CHAPITRE I. — Dérivés bromés.....	74
CHAPITRE II. — Acides alcools et acides amines.....	83
CHAPITRE III. — Dérivés cyané, amidé et bibasique de l'acide cérotique.....	93
Comparaison entre les dérivés des acides des cires et des dérivés des acides gras contenus dans les graisses (Tableau comparatif des points de fusion).....	102
CONCLUSIONS.....	104





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553824_0014

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

- ARPPE, *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CXXIV, p. 98.
 BAEYER, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. X, p. 1286.
 BÉRARD, *Bulletin de la Soc. chimique de Paris*, t. IX, p. 41; 1868.
 BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, p. 355.
 BOUDET et BOISSENOT, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIII,
 p. 38.
 BROMEISS, *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XXXV, p. 80; t. XXXVII,
 p. 303; 1841.
 BRODIE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXVII, p. 180; 1848.
 BUISINE (A.) et (P.), *Bulletin de la Société chimique de Paris*,
 3^e série, t. XXXXII, p. 201.
 BUISINE (A.) et (P.), *Travaux et Memoires des Facultés de Lille*;
 1891.
 BUCHOLZ et BRANDES, *Archives de Pharmacie*, 2^e série, t. XXVII, p. 288.
 CARETTE, *Thèses de l'École supérieure de Pharmacie de Paris*, 1886.
 ETTLING, *Annalen der Chemie*, t. II, p. 251.
 GASCARD (A.), *Thèses de l'École supérieure de Pharmacie de Paris*,
 1891.
 GERHARDT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 238.
 GERHARDT et RONALS, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences
 de Paris*, t. XVI, p. 940; 1843.
 GUTHZEIT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCVI, p. 357.
 HEINTZ, *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 1.
 HELL (C.) et TVERDOMEDOFF, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXII,
 p. 1746.
 HELL (C.) et JORDANOFF, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXIV,
 p. 938.
 HELL (C.) et SADOMSKY, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXIV,
 p. 2390.
 HELL (C.) et SADOMSKY, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, p. 2778; 1891.
 HESSE (O.), *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. III, p. 637.
 JOHN, *Chemische Schriften*, t. IV, p. 38.
 JUNGFLEISCH (E.), *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris*,
 p. 147; 1868.
 KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, p. 1713; 1882.
 » *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1687, 1728 et
 1711.
 LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. CXVI, p. 154; 1834.
 LÉWY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. XVI,
 p. 675; 1843.

- MARIE (T.), *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. CXIX, p. 428; 1894.
- MARIE (T.), *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. VII, p. 83 et 111.
- MARIE (T.), *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5^e série, t. XXII, p. 145 et 296.
- NAFZGER (FR.), *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXXIV, p. 225 à 258; 1884.
- PIEVERLING, *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 353.
- STORY-MASKELYNE, *Journal of chem. Soc.*, t. VII, p. 87.
- STURCKE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXIII, p. 283.
- SCHWALB, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXXV, p. 106.
- SCHALFEJEW, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. XXVI, p. 450; t. XXVII, p. 372.
- WIRZ, *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CIV, p. 280; 1857.
- ZATZEK, *Monatshefte für Chemie*, p. 677; 1882.



PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

INTRODUCTION.

Les connaissances que nous possédons sur les termes les plus élevés de la série des acides gras sont des plus restreintes.

Elles se bornent à une description souvent incomplète, quelquefois même contradictoire, des acides libres, des sels importants et de quelques éthers. Leur constitution est inconnue et l'étude de leurs dérivés n'est pas même ébauchée.

Ces acides sont cependant très importants; ils sont très répandus dans la nature et deux d'entre eux, les acides cérotique et mélistique, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison avec les alcools monoatomiques, forment une des parties constituantes des différentes cires.

Mais ces corps ne sont pas seulement intéressants à ce point de vue.

La série des acides gras est une des plus longues et des plus régulières de la Chimie organique. Elle est, en effet, composée d'au moins trente termes, la plupart connus, le plus simple, l'acide formique, ne contenant qu'un atome de carbone dans sa molécule, tandis que l'acide mélistique,

qui se trouve à l'autre extrémité de la série, paraît en contenir trente. Elle se prête donc très bien aux généralisations. Malheureusement, si nous connaissons parfaitement les termes inférieurs, leur constitution, leurs isomères et leurs dérivés; si l'étude des termes moyens, les acides des graisses, est très avancée et progresse très rapidement, celle des termes les plus élevés reste stationnaire. Il est facile d'en indiquer les raisons.

Les matières naturelles d'où l'on extrait ces substances sont très complexes et leur composition chimique est toujours imparfaitement connue. Elles sont d'ailleurs très souvent falsifiées. D'un autre côté, les méthodes indiquées pour la préparation des acides à poids moléculaire très élevé sont d'une application longue et pénible. Elles ne permettent d'obtenir que de petites quantités de produit, ce qui rend difficile le contrôle de leur pureté souvent douteuse.

Je me suis attaché dans ce Travail à résoudre les principales de ces difficultés. J'avais choisi d'abord, pour cette étude, l'acide cérotique, qui est le plus répandu de tous ces corps : on le trouve en effet à l'état libre, et en assez grande abondance, dans la cire d'abeilles (¹). On l'a retiré aussi de la cire de Chine (même auteur), de la cire de Carnauba (²), des cires de pavot (³) et enfin de la graisse de suint de mouton (⁴).

Mais dans le cours de mes recherches, j'ai reconnu que cet acide cérotique contenait en réalité de 30 à 40 pour 100 de son poids d'acide mélistique. J'ai été ainsi amené à étudier ce deuxième acide et à le comparer aux corps de propriétés un peu variables qu'on a désignés sous ce nom

(¹) BRODIE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. LXVII, p. 180; 1848.

(²) BÉRARD, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. IX, p. 41; 1868.

(³) O. HESSE, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. III, p. 637.

(⁴) A. et P. BUISINE, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 3^e série, t. XLII, p. 201.

et qu'on obtient en oxydant, par la chaux potassée, les alcools myriciques ou mélistiques retirés de la cire d'abeilles (BRODIE, *loc. cit.*), des cires de Carnauba ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾ et de gomme laque ⁽⁴⁾.

En dehors de leur importance, ces deux acides présentaient un autre avantage, c'est qu'ils répondaient exactement au but poursuivi. En effet, les formules qu'on leur attribue $C^{27}H^{54}O^2$, $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{34}H^{62}O^2$ montrent que ce sont les acides gras dont le poids moléculaire est le plus grand.

Comme matière première, je me suis servi de la cire d'abeilles.

Celle qui a été utilisée pour mes expériences présentait toutes les garanties de pureté; elle m'a été fournie par mon compatriote et ami M. Charles Choisy, apiculteur à Pernes (Vaucluse), que je suis heureux de remercier ici de son obligeance.

Le premier travail d'ensemble sur la composition chimique de la cire d'abeilles est dû à M. Brodie ⁽⁵⁾. Les seuls faits observés avant lui, et qui méritent encore d'être signalés, parce qu'ils ont été reconnus exacts, sont les suivants :

L'alcool permet de séparer la cire en deux parties, l'une soluble appelée la *cérine*, l'autre insoluble dans le même véhicule, la *myricine* ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾.

⁽¹⁾ STORY-MASKELYNE, *Journal of Chem. Soc.*, t. VII, p. 87.

⁽²⁾ PIEVERLING, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXIII, p. 353.

⁽³⁾ STURCKE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXIII, p. 283.

⁽⁴⁾ A. GASCARD, *Thèses de l'École supérieure de Pharmacie de Paris*; 1891.

⁽⁵⁾ BRODIE, *loc. cit.*

⁽⁶⁾ JOHN, *Chemische Schriften*, t. IV, p. 38.

⁽⁷⁾ BUCHOLZ et BRANDES, *Archives der Pharmacie*, 2^e série, t. XXVII, p. 288.

⁽⁸⁾ BOUDET et BOISSENOT, *Journal de Pharm. et de Chim.*, t. XIII, p. 38.

⁽⁹⁾ LÉWY, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XVI, p. 675; 1843.

Saponifiée par l'oxyde de plomb, la cire ne fournit pas de glycérine ⁽¹⁾. Cette absence de glycérine la distingue nettement des corps gras ; elle est d'ailleurs confirmée par l'étude des produits de la distillation sèche ⁽²⁾, ⁽³⁾, qui ne contiennent pas traces d'acroléine.

Brodie reconnut que la cérine était formée essentiellement d'un acide gras qu'il appela *acide cérotique* ($C^{27}H^{54}O^2$, fondant à 78°) et dont il prépara le sel d'argent, l'éther éthylique, et un dérivé de substitution chlorée, l'acide chlorocérotique $C^{27}H^{42}Cl^{12}O^2$. Quant à la myricine, c'était l'éther palmitique d'un alcool gras : l'alcool mélassique $C^{30}H^{62}O$. Il remarqua en outre que ces deux principes, bien définis, devaient être accompagnés d'autres acides et d'autres alcools voisins qui restaient dans les eaux mères. Les procédés de préparation dont il s'était servi ne permettaient, en effet, d'obtenir à l'état de pureté que les corps à points de fusion les plus élevés et en même temps les moins solubles.

M. Schalfjew ⁽⁴⁾ reprit l'étude de l'acide cérotique de Brodie et montra qu'il possédait bien la formule et les propriétés indiquées par cet auteur, mais qu'il était constitué par un mélange. Par des précipitations fractionnées à l'acétate de plomb et par des cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire, il put en retirer une petite quantité d'acide fondant à 91° et se rapprochant de la formule $C^{34}H^{68}O^2$.

M. Zatzek ⁽⁵⁾ arriva à des résultats contraires à ceux de Schalfjew, en soumettant le savon potassique de l'acide de Brodie à des précipitations fractionnées par l'acétate de plomb.

(1) LEWY, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XVI, p. 675; 1843.

(2) ETTING, *Annalen der Chemie*, t. II, p. 251.

(3) GERHARDT, *Annales de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XV, p. 238.

(4) SCHALFEJEW, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXVI, p. 450, et t. XXVII, p. 172.

(5) ZATZEK, *Monatshefte für Chemie*, p. 677; 1882.

Il n'obtint pas dans les premiers fractionnements d'acide $C^{34}H^{68}O^2$, mais un acide fondant à $78^{\circ},5$ et ayant toutes les propriétés de l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$.

M. Fr. Nafzger, dans un Mémoire très étendu ⁽¹⁾, sur les principes acides de la cire d'abeilles, a repris l'étude de cette question controversée. Il complète la purification de l'acide cérotique, en le transformant en éther méthylique, qui, par saponification, régénère encore un acide fondant à 78° .

Avec cet acide, il prépara successivement les sels de sodium, de cuivre, de plomb, de potassium, de magnésium et d'argent. Chacun de ces sels fut décrit, analysé et décomposé par un acide minéral approprié. L'acide isolé servait à préparer le sel suivant.

Malgré ces transformations successives, l'acide retiré du sel d'argent, préparé en dernier lieu, fondait encore à 78° .

Mais comme les résultats de certains dosages, surtout ceux du sel de plomb, n'étaient pas très concordants et paraissaient indiquer que le produit n'était pas unique, Nafzger prépara de nouveau l'acide cérotique en épuisant le sel de soude par l'éther de pétrole et il le soumit à des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésie. Le corps qui servit à cette nouvelle série d'expériences fondait à $77^{\circ},5$ et l'auteur n'indique pas qu'il eût été purifié par transformation en éther méthylique.

Ces précipitations, très nombreuses et conduites méthodiquement, lui permirent de retirer de l'acide cérotique brut une petite quantité d'un acide fondant invariablement à $89^{\circ}-90^{\circ}$. D'après les analyses de l'acide libre et du sel de plomb, ce corps n'a pas la formule $C^{34}H^{68}O^2$ qu'avait indiquée Schalfjew, mais celle de l'acide mélistique $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{31}H^{62}O^2$.

(1) FR. NAFZGER, *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXXIV, p. 225 à 258; 1884.

La plus grande partie de la matière première est formée par l'acide cérotique fondant à 78° . Les analyses de cette substance ainsi purifiée et du sel de plomb correspondant ne lui permirent pas de conclure définitivement soit pour la formule $C^{27}H^{54}O^2$, soit pour $C^{26}H^{52}O^2$. Cet auteur signale encore la possibilité de l'existence d'un acide fondant à 75° - 76° , qu'il a obtenu en faible quantité.

Quant à la myricine, elle contient uniquement, d'après Nafzger, de l'acide palmitique combiné.

Les recherches de M. Schwalb ⁽¹⁾ ont porté uniquement sur les matières neutres. Celles-ci sont formées d'alcools monoatomiques et de carbures. Les alcools sont l'alcool mélissique, auquel il attribue la formule $C^{34}H^{64}O$ au lieu de $C^{30}H^{62}O$ admise par Brodie, l'alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$ ou $C^{26}H^{54}O$ fondant à 78° , 5 et un troisième alcool fondant à 75° , 5.

Les carbures d'hydrogène qu'il a isolés appartiennent à la série saturée et sont au nombre de deux. L'un fond à 60° et est identique avec l'heptacosane normal de M. Krafft ⁽²⁾ $C^{27}H^{56}$; l'autre fond à 66° , 5- 67° et est identique avec l'hentriacontane normal $C^{34}H^{64}$ du même auteur.

Schwalb, en oxydant l'alcool mélissique par la chaux potassée, obtint un acide $C^{34}H^{62}O^2$ fondant à 88° , 5- 89° dont le sel de plomb fond à 105° , le sel d'argent à 115 - 116° , le sel de magnésium à 160° et le sel de cuivre vers 190° . L'éther méthylique de cet acide est en aiguilles soyeuses fusibles à 71° - 71° , 5 et l'éther éthylique à 69° , 5- 70° .

Je signalerai enfin les remarquables travaux analytiques de MM. A. et P. Buisine ⁽³⁾, sur la composition chimique de la cire d'abeilles. Ces travaux, qui permettent mainte-

⁽¹⁾ SCHWALB, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXXV, p. 106.

⁽²⁾ KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.* p. 1713; 1882.

⁽³⁾ A. et P. BUISINE, *Travaux et Mémoire des Facultés de Lille*; 1891.

nant de reconnaître les falsifications, sont d'ordre trop spécial pour qu'il soit utile de les résumer ici. Je relèverai simplement la proportion des acides libres qui oscille pour les cires françaises entre 13,5 et 15,5 pour 100 (calculée en acide cérotique).

En résumé, on a retiré jusqu'ici de la cire d'abeilles les principes suivants :

Acides :

Acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$ à l'état de liberté;

Acide mélistique $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{34}H^{62}O^2$ à l'état de liberté;

Acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$ combiné à l'alcool mélistique;

Acides de la série oléique, en partie à l'état de liberté, en partie combinés aux alcools.

Produits neutres :

Alcool mélistique $C^{30}H^{62}O$ ou $C^{34}H^{64}O$;

Alcool cérylique $C^{27}H^{56}O$ ou $C^{26}H^{54}O$;

Heptacosane normal $C^{27}H^{56}$;

Hentriacontane normal $C^{34}H^{64}$.

Dans cette introduction, j'ai résumé rapidement nos connaissances sur les acides de la cire d'abeilles, mais j'ai dû aussi, chemin faisant, indiquer les travaux concernant les autres principes, qui me seront utiles dans l'exposé de mes recherches.

Ce travail a été divisé en trois Parties :

1° Préparation et purification des acides cérotique et mélistique;

2° Produits d'oxydation. Propriétés des acides cérotique et mélistique. Dérivés de la fonction acide;

3° Dérivés de substitution.

Ces recherches ont été commencées à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, dans le laboratoire de Chimie or-

ganique dirigé par M. le professeur Jungfleisch. Elles ont été continuées à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse. Je prie mon maître, qui n'a cessé de m'aider de ses conseils et de m'encourager par sa bienveillance, d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ÉTUDE DES PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE L'ACIDE CÉROTIQUE DONNÉS PAR LES AUTEURS.

Pour rendre compréhensibles les observations contenues dans ce Chapitre, je dois faire remarquer tout d'abord que le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'*acide cérotique* contient, d'après les expériences qui seront décrites plus loin, de 30 à 40 pour 100 d'acide mélistique et une certaine quantité de matières neutres.

I. — PROCÉDÉ DE BRODIE.

« Ce savant prépare le produit qu'il a appelé *acide cérotique*, en épuisant la cire d'abeilles par l'alcool concentré et bouillant, et additionnant la liqueur obtenue d'un excès d'acétate de plomb en solution alcoolique. Le cérotate de plomb précipité, lavé avec soin à l'alcool et à l'éther bouillants, est décomposé par l'acide acétique cristallisable. On purifie enfin l'acide gras mis en liberté par une dernière cristallisation dans l'alcool. »

Lorsqu'on traite la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, celui-ci dissout non seulement les acides cérotique et mélistique, qui existent dans cette substance à l'état

libre, mais aussi des carbures d'hydrogène signalés par M. Schwalb (*loc. cit.*), des produits oléiques et colorants, et enfin de la myricine. La myricine isolée est insoluble dans l'alcool, mais elle s'y dissout en assez grande abondance, en présence des autres principes de la cire. Ces phénomènes de dissolution réciproque sont très importants et doivent être toujours présents à l'esprit, quand on extrait les acides des cires. M. A. Gascard ⁽¹⁾ a signalé des faits analogues pour les cires de gomme laque et de Madagascar. L'acétate de plomb ajouté à cette solution complexe précipite très incomplètement les acides, surtout l'acide cérotique vrai, bien que le cérotate de plomb soit insoluble dans l'alcool. Il suffit, pour s'en assurer, de traiter le précipité formé par refroidissement des eaux mères par une quantité plus faible d'alcool bouillant. Il reste un résidu plombique qui, lavé et décomposé par l'acide acétique, fournit un acide fondant à 77°, 5. Cette précipitation incomplète, aggravée par la nécessité d'opérer en solution étendue, diminue beaucoup le rendement.

D'un autre côté, le précipité, en se formant au milieu d'une solution contenant des matières neutres, entraîne avec lui une grande quantité de ces matières, même quand celles-ci étaient entièrement dissoutes. C'est un point important sur lequel nous reviendrons. Or l'alcool et l'éther enlèvent péniblement aux sels des acides des cires les matières neutres mélangées, surtout la myricine. L'expérience suivante est tout à fait convaincante à cet égard. On a fait bouillir à cinq reprises différentes, pendant une heure, 8^{gr} du sel plombique précédent avec un litre d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther.

Voici quels sont les résultats obtenus :

(1) A. GASCARD, *loc. cit.*, p. 22.

Traitement.	Matières dissoutes.	Fusion.
1 ^{er}	1,50 ^{gr}	62 ^o à 65 ^o
2 ^e	0,50	67 à 68
3 ^e	0,20	68 à 70
4 ^e	0,15	70
5 ^e	Résidu insignifiant.	

Cinq traitements ont donc été nécessaires pour débarrasser une aussi petite quantité de sel des matières neutres entraînées. L'acide isolé fondait à 78°, comme l'indique Brodie. Or, nous verrons plus loin que le mélange des acides cérotique et mélassique bien purifié fond toujours entre 79° et 80°. La purification était donc encore incomplète et le produit obtenu mélangé d'un peu de matières neutres qui abaissaient son point de fusion.

Dans mes premières expériences (étude des produits d'oxydation), je me servais de la méthode Brodie, que j'avais modifiée en me basant sur l'observation suivante : Quand on laisse refroidir, à l'abri de toute agitation, une solution alcoolique d'acide cérotique impur, la myricine s'attache fortement aux parois du ballon, tandis que l'alcool et l'acide cérotique forment au-dessus une masse molle, mobile, facile à décanter. Après trois traitements semblables sur le produit cristallisé, la séparation de la myricine est complète. La substance ainsi purifiée fond au-dessus de 70°. Transformée en sel de plomb par la méthode de Brodie, elle ne cède à l'éther qu'une faible quantité de matière que deux traitements suffisent à enlever. L'acide fond à 78°, comme précédemment.

De ces quelques observations, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le procédé de Brodie, remarquable cependant pour l'époque où il a été inventé, ne permet pas d'obtenir un mélange des acides libres de la cire absolument exempt de matières neutres ;

2° Il est long, pénible, et ne fournit qu'un faible rendement.

Il ne saurait être question, dans ce procédé, de séparation entre les acides, puisque Brodie croyait que ce mélange était un corps unique.

II. — PROCÉDÉ DE NAFZGER.

« La cire d'abeilles est épuisée par l'alcool bouillant, et le précipité qui se forme par refroidissement des liqueurs est traité par une solution alcoolique de soude qui saponifie la myricine entraînée. On épuise ensuite le savon desséché par l'éther de pétrole bouillant. Après de nombreux traitements, l'acide cérotique brut remis en liberté fond à 76°. Purifié par des cristallisations dans l'éther de pétrole et l'alcool absolu, son point de fusion s'élève jusqu'à 77°, 5. Enfin, par des précipitations fractionnées à l'acétate de cuivre, il obtient, dans les premières fractions, un acide fondant à 78°. »

Ce procédé de préparation est absolument défectueux, sauf cependant le traitement primitif par la soude alcoolique, l'alcool myricique résultant de la saponification étant plus facile à enlever par les dissolvants que la myricine elle-même; mais la dessiccation complète du sel de soude est très pénible, presque impossible, car la matière contenant de la soude en excès absorbe l'humidité de l'air avec la plus grande facilité. En outre, l'éther de pétrole est un dissolvant peu avantageux pour les épuisements méthodiques, surtout quand la substance n'est pas absolument sèche. En raison de ces mauvaises conditions opératoires, l'acide isolé était nécessairement mélangé de beaucoup de matières neutres; son point de fusion, trop bas de 3° au moins, l'indique nettement.

La présence de ces matières neutres explique encore les mauvais résultats des précipitations fractionnées à l'acé-

tate de cuivre. Bien que la méthode classique de M. Heintz ⁽¹⁾ ne donne pas d'aussi bons résultats pour les acides cérotique et mélistique que pour les acides des graisses, on peut cependant obtenir dans les premières fractions des acides fondant au-dessus de 85°. Il est vrai que, dans la deuxième partie de son Mémoire, Nafzger modifie son procédé et enlève l'excès d'alcali contenu dans le sel de soude à épuiser par l'éther de pétrole, en déplaçant le savon par le sel marin. Cette modification n'est nullement avantageuse. Les déplacements par l'eau salée se font mal, car le savon absorbe à froid une énorme quantité d'eau; à chaud l'opération n'est guère plus commode. La dessiccation est toujours très pénible et les épuisements imparfaits.

Pour compléter la purification de son acide fondant à 78°, retiré du sel de cuivre, Nafzger le transforme en éther méthylique qu'il fait cristalliser dans l'alcool et qu'il distille dans le vide. L'acide régénéré fond encore à 78°. L'auteur espère, grâce à ces deux traitements, être en présence d'un produit unique; mais il n'en est rien. Nous verrons plus loin que les cristallisations de cet éther dans l'alcool ne constituent pas une purification, que l'éther ordinaire permet seul de séparer facilement le mélistate du cérotate de méthyle. Il en est de même pour la distillation. Pour obtenir une séparation, il aurait fallu faire des distillations fractionnées.

J'ai cherché d'abord à supprimer les deux principaux inconvénients du procédé Nafzger; difficulté de dessiccation du savon de soude et présence, dans ce savon, d'alcali en excès. Pour cela, je faisais passer, après saponification complète, un courant d'anhydride carbonique dans la solution alcoolique alcaline, jusqu'à ce que la liqueur rede-vînt claire. Le carbonate alcalin, résultant de l'action de

(1) HEINTZ, *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 1.

l'anhydride carbonique sur la soude en excès, se déposant rapidement au fond du ballon, il suffisait de décantier la partie surnageante pour obtenir une liqueur parfaitement neutre de sels de sodium. J'ai vérifié à plusieurs reprises que l'anhydride carbonique ne déplaçait pas l'acide de ces sels. L'alcool distillé laissait un résidu qu'on pouvait épuiser directement par l'éther de pétrole ou par un mélange d'éther ordinaire sec et d'éther de pétrole. Malgré cette modification avantageuse, la préparation est encore longue et pénible. Les sels alcalins absorbent une grande quantité d'alcool et la dessiccation entraîne toujours une coloration notable de la matière. L'éther de pétrole est un mauvais dissolvant des corps à poids moléculaire très élevé. Je l'ai abandonné définitivement, après m'être assuré par expérience que, même avec un savon de soude absolument neutre, il ne permettait pas un épuisement complet. Le mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole est difficile à maintenir à la température d'ébullition, dès qu'on opère sur une quantité appréciable de matière. Or ce mélange, excellent dissolvant à cette température, perd beaucoup de ses propriétés dès que celle-ci s'abaisse de quelques degrés.

Afin d'employer, pour ces épuisements, des liquides bouillant à une température plus élevée, tels que l'alcool et la benzine, qui dissolvent les matières neutres beaucoup mieux que les précédents, j'ai transformé les sels alcalins en sels de magnésium et de baryum. Pour cela, on peut verser la solution alcoolique évaporée, neutralisée ou non, dans une solution aqueuse de chlorure de baryum. Mais il est préférable d'ajouter à la solution alcoolique neutre les acétates correspondants, d'abord le sel de magnésium, puis le sel de baryum ; car le sel de magnésium est moins volumineux que le sel de baryum et ce dernier plus insoluble que l'autre.

Cette dernière modification permet bien d'obtenir des

sels et par suite des acides absolument exempts de matières neutres, mais le rendement est toujours faible, car les sels alcalins sont peu solubles dans l'alcool bouillant. Je suis arrivé à un rendement tout à fait satisfaisant, en employant une méthode différente qui sera décrite dans le Chapitre suivant.

En résumé, de mes observations, je puis conclure :

1° Que le procédé de préparation de Nafzger n'est pas plus avantageux que celui de Brodie pour préparer à l'état de pureté le mélange des acides cérotique et méliissique. Ce mélange retient toujours une certaine quantité de matières étrangères appartenant à d'autres séries organiques (carbures d'hydrogène et alcools);

2° La séparation des acides mélangés, par transformation en éther méthylique et distillation dans le vide, est illusoire.

CHAPITRE II.

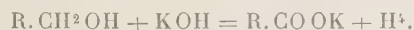
PRÉPARATION DU MÉLANGE DES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

Quand on veut préparer à l'état de pureté les acides cérotique et méliissique, on doit résoudre deux difficultés successives tout à fait indépendantes l'une de l'autre. Il faut d'abord préparer un mélange des deux acides parfaitement exempt de matières étrangères neutres; puis séparer ces deux acides.

Nous allons nous occuper ici de la première partie de cette préparation. Nous avons montré, dans le Chapitre précédent, que ce problème n'avait pas encore reçu de solution satisfaisante.

J'ai déjà fait remarquer (p. 8) que, lorsqu'on épuise la cire d'abeilles par l'alcool bouillant, on dissout non seulement les acides cérotique et méliissique, qui existent à l'état libre, mais aussi des carbures d'hydrogène, des produits oléiques et colorants et enfin de la myricine. Les

produits oléiques et colorants sont faciles à séparer, parce qu'ils sont très solubles dans l'alcool froid; pour les carbures, il suffit d'épuiser les sels par des dissolvants appropriés. La séparation de la myricine, toujours beaucoup plus pénible, s'effectue cependant assez bien en chauffant le produit brut à 250° avec la chaux potassée. Dans ces conditions, la myricine seule est modifiée. Il se produit d'abord une saponification, puis les alcools, primitivement à l'état d'éthers palmitiques, sont oxydés et transformés en acides correspondants



J'avais eu soin de vérifier par des expériences préliminaires, qui seront décrites dans le Chapitre V, que les alcools de la myricine, oxydés par la chaux potassée, donnaient des acides identiques aux acides libres.

A la suite de nombreux essais, j'ai adopté la marche suivante, qui a été publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (1) :

On épuise la cire par l'alcool bouillant et après avoir distillé la plus grande partie du dissolvant, on presse le résidu refroidi et cristallisé, afin de séparer les produits oléiques et colorants. Le gâteau solide est fondu et lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante; puis décoloré au charbon et filtré au papier. On obtient ainsi une masse à peine teintée de jaune, fondant à 70°, que l'on chauffe avec de la potasse et de la chaux potassée, jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène. Après refroidissement, la masse pulvérisée est délayée dans une grande quantité d'eau et portée à l'ébullition. Le liquide fortement alcalin est saturé avec de l'acide chlorhydrique étendu. Grâce à la présence de sels de calcium solubles dans le mélange, les acides organiques sont complètement transformés, par double décomposition, en sels de calcium insolubles. Ces sels recueillis, lavés, desséchés, sont épuisés par l'alcool bouillant et la benzine qui dissolvent les matières neutres. Les acides isolés fondent, après

(1) T. MARIE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIX, p. 428; 1894.

cristallisation dans l'alcool, qui les débarrasse de la petite quantité d'acide palmitique provenant de la myricine, à 79°-80°.

La méthode que je viens de décrire donne de très bons résultats à tous les points de vue. Elle permet de préparer, en un temps relativement court, une grande quantité du produit absolument pur. Ainsi, avec 5^{kg} de cire, j'ai obtenu de 700 à 800^{gr} du mélange des acides. Mais, comme toutes les préparations des corps à poids moléculaire très élevé, elle est d'une application assez délicate et je crois utile de la compléter par quelques remarques pratiques.

Remarques. — 1. Il est avantageux de traiter à la fois une grande quantité de cire, parce qu'alors le refroidissement de la masse est très lent et la myricine dispersée dans la solution alcoolique, sous forme de gouttelettes très fines, peut se déposer entièrement. L'impureté est ainsi réduite au minimum, c'est-à-dire à la myricine entièrement dissoute dans le liquide. Ces conditions sont parfaitement réalisées avec 5^{kg} de cire et 70^{lit} d'alcool. Le refroidissement complet exige 12 heures. Avec ces proportions, trois traitements suffisent pour épuiser la cire à peu près complètement, mais il faut avoir soin de prolonger l'ébullition pendant un temps d'autant plus long que la cire est plus épuisée. Pour le premier traitement, 3 heures suffisent; quant au dernier, sa durée doit être d'au moins 12 heures.

2. Après expression, lavage à l'eau et dessiccation, on décolore le résidu en le maintenant en fusion au bain-marie pendant plusieurs heures, avec 10 pour 100 de son poids de noir animal. La filtration se fait très bien et très régulièrement au moyen d'un papier épais placé dans un entonnoir chauffé à la vapeur.

3. Pour le traitement à la chaux potassée, j'ai utilisé les indications données par MM. Buisine (1). La matière

(1) A. et P. BUISINE, *loc. cit.*, p. 47.

première est chauffée par fractions de 200^{gr} avec 100^{gr} de potasse caustique et 500^{gr} de chaux potassée. Pour cela, on pulvérise finement le mélange, et on l'introduit dans un récipient en fonte analogue à celui qui sert à la préparation en grand de l'oxygène par le chlorate de potasse et luté de la même façon. Comme bain, j'emploie un alliage d'étain et de plomb, fondant à 220°. La manœuvre est des plus simples. Dès que l'alliage placé dans une marmite de Dumas pour densité de vapeur est fondu, on enfonce le récipient et l'on maintient la température à 250°. Quand le dégagement d'hydrogène est terminé, en moyenne après 10 à 12 heures, on laisse le récipient revenir à la surface du bain, et après refroidissement on retire la matière. Celle-ci est grisâtre, poreuse, surtout à la partie inférieure, et facile à pulvériser.

4. La saturation de ce mélange par l'acide chlorhydrique étendu présente un double avantage : d'abord de supprimer toute alcalinité et, par suite, de rendre très facile la dessiccation des sels de calcium. Quelques heures et la température de 100° suffisent. En outre, cette saturation réduit à un poids minimum la masse à épuiser. En employant de l'acide chlorhydrique mélangé de deux parties d'eau et en terminant la saturation à froid, les sels de calcium des acides organiques ne sont nullement attaqués.

5. Pour débarrasser ces sels de calcium des matières neutres (carbures d'hydrogène et alcools qui auraient pu échapper à l'oxydation), on les mélange intimement avec 5 fois leur poids de sable calciné et on les épuise dans un appareil à marche continue par l'alcool et la benzine cristallisable. Il est nécessaire de terminer les traitements par la benzine qui pénètre mieux la masse que l'alcool. On peut aussi employer un mélange à parties égales d'alcool et de benzine dont je me sers de préférence, parce qu'il a sur les dissolvants séparés des avantages

sérieux. Il dissout mieux les carbures que l'alcool et peut absorber une petite quantité d'eau sans se troubler, ce que ne fait pas la benzine, qui paraît ne pas pouvoir servir quand la masse a absorbé un peu d'humidité. Sa composition reste à peu près constante, car les liquides constituants ont des températures d'ébullition voisines. J'ai vérifié à plusieurs reprises que les matières enlevées par ces dissolvants ne contenaient pas de produits acides.

6. La décomposition des sels de calcium par l'acide chlorhydrique au tiers est très facile lorsqu'on a soin, après chaque quart d'heure d'ébullition, de pulvériser la masse. En une heure la décomposition est complète et les acides qui surnagent sont parfaitement transparents. Sans cette précaution, la décomposition est interminable.

7. Les acides, lavés à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité, sont dissous dans l'alcool à 95°, et la solution alcoolique filtrée à chaud dans un entonnoir chauffé à la vapeur.

CHAPITRE III.

SÉPARATION DES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE.

La séparation des acides cérotique et mélistique contenus dans le mélange fondant à 79-80° (*voir* p. 15) constitue la partie la plus difficile de la préparation, car ces deux corps ont des propriétés très analogues; en effet, ils appartiennent à la même série, et leurs poids moléculaires sont très élevés et voisins l'un de l'autre.

Les auteurs qui s'étaient occupés de cette question n'avaient fait pour ainsi dire que l'effleurer. Schalfejew (*loc. cit.*) s'était contenté de montrer que l'acide cérotique était un mélange, sans indiquer de moyen pratique pour séparer les corps constituants. Quant au procédé de séparation de Nafzger (*loc. cit.*), j'ai déjà signalé son insuffisance.

La question restait donc entière et j'ai dû étudier méthodiquement les méthodes de séparation qui paraissent applicables, c'est-à-dire les précipitations, cristallisations et dissolutions fractionnées.

I. — MÉTHODE DES PRÉCIPITATIONS FRACTIONNÉES.

J'ai fait des essais avec les différents acétates métalliques, mais surtout avec les acétates de plomb, de magnésium et de baryum. Je rapporte ici, comme exemple, une précipitation à l'acétate de plomb :

Matière première fondant à 79°,5. Poids : 10^{gr}. Dissolution dans 2^{lit} d'alcool. Pour chaque précipitation, on additionne le liquide alcoolique bouillant de 0^{gr},30 d'acétate de plomb en solution alcoolique également bouillante. Le précipité est recueilli sur un filtre placé dans un entonnoir chauffé à la vapeur, lavé à l'alcool bouillant et décomposé par l'acide acétique. L'acide, séparé, débarrassé de l'acide acétique en excès, est enfin cristallisé dans l'alcool.

1 ^{re} précipitation. — Point de fusion de l'acide isolé..	89°-90°
2 ^e » » » ..	87°
3 ^e » » » ..	85°-86°
4 ^e » » » ..	85°-85°,5
5 ^e » » » ..	84°-84°,5
6 ^e » » » ..	83°,5-84°
7 ^e » » » ..	83°
8 ^e » » » ..	80°-81°
9 ^e » » » ..	79°
10 ^e » plus abondante que les autres....	78°
11 ^e faible précipité après refroidissement de la liqueur.	

Cette expérience a été faite exactement dans les conditions qu'indique Heintz, c'est-à-dire en employant pour chaque précipitation un poids d'acétate de plomb égal à $\frac{1}{30}$ du poids des acides gras. Malgré les précautions prises pour recueillir et laver les précipités, les points de fusion des acides isolés s'abaissent régulièrement de 90° (*acide*

mélissique) à 78° (*acide cérotique*). On ne pourrait donc utiliser que les précipitations extrêmes, et tous les mélanges intermédiaires devraient être soumis à des précipitations du même genre. Cette méthode est longue, pénible, dispendieuse et applicable seulement à une petite quantité de matière ⁽¹⁾.

Mêmes résultats avec les sels de baryum.

D'ailleurs, pour se convaincre de l'insuffisance des précipitations fractionnées, il suffit de jeter les yeux sur le mémoire de Nafzger. Malgré six séries de précipitations, cet auteur est parvenu seulement à isoler une petite quantité d'un acide fondant à $89-90^{\circ}$. Il est vrai que l'auteur opérait sur un mélange fondant à $77^{\circ},5$ et qui n'était pas exempt de matières étrangères. Mais, malgré ces conditions expérimentales un peu défectueuses, les résultats auraient été meilleurs, si la méthode avait été aussi bonne pour les acides des cires que pour les acides des graisses.

II. — MÉTHODE DES CRISTALLISATIONS FRACTIONNÉES.

Les essais ont porté non seulement sur le mélange des acides, mais aussi sur les éthers méthylique et éthylique.

A. — *Acides libres.*

J'ai employé comme dissolvants : l'alcool, la benzine, l'alcool méthylique, l'éther de pétrole et l'éther ordinaire; mais les cristallisations fractionnées ne donnent de bons résultats qu'avec l'éther de pétrole et l'éther ordinaire.

Ce sont les seules expériences que je signalerai ici :

a. Éther de pétrole. — La dissolution du mélange fondant à $79^{\circ},5$ dans ce dissolvant est facile à chaud. Par refroidissement, la cristallisation est rapide. Les premiers

(1) Le mélange des acides cérotique et mélissique ne contient pas d'acides intermédiaires (*voir* p. 25).

cristaux formés fondent à 83° , la grande partie de la masse à une température peu inférieure et enfin la faible quantité de matière restée dans les eaux mères refroidies à 70° . Il y a donc eu séparation ; malheureusement, ce dissolvant est peu commode à cause de sa volatilité.

b. Éther ordinaire. — Ce liquide dissout, plus facilement encore que l'éther de pétrole, le mélange des deux acides. Les premiers cristaux obtenus par refroidissement fondent à 85° - 86° , le résidu de l'évaporation lavé à l'éther à 82° - 83° et enfin la partie dissoute à 66° - 70° . Ces résultats sont confirmés par l'étude de la solubilité des acides purs. L'acide cérotique se dissout à l'ébullition dans 5 à 6 fois son poids d'éther, tandis que la solubilité de l'acide méliissique est très faible. Ces indications sont difficiles à appliquer à une séparation en grand des acides cérotique et méliissique, car le précipité est volumineux ; on ne peut le séparer que par filtration, ce qui entraîne une évaporation du dissolvant et, par suite, le dépôt d'une nouvelle quantité de matières plus fusible que la première.

Elles m'ont constamment servi à vérifier la pureté des produits obtenus.

B. — Éthers.

L'éther méthylique, préparé avec le mélange d'acides cérotique et méliissique, fond à 60° ; l'éther éthylique à 59° - 60° . Les cristallisations dans l'alcool ordinaire n'élèvent pas ces points de fusion, si on laisse refroidir complètement la liqueur. Si l'on filtre vers 50° après une cristallisation partielle, et si l'on répète plusieurs fois cette opération, on élève péniblement la température de fusion jusqu'à 64° ou 65° .

L'alcool éthylique ne peut donc pas servir à une séparation et cette méthode, due à Nafzger, doit être définitivement rejetée.

Mêmes résultats pour les acides libres.

L'éther ordinaire dissout très facilement les éthers cérotiques et très difficilement les éthers mélissiques. Quand on fait cristalliser le mélange des éthers mélissiques dans ce dissolvant, les premiers cristaux fondent à 70° - 71° . L'élévation du point de fusion est donc considérable dès la première cristallisation, et l'on peut obtenir rapidement une petite quantité d'éther mélissique pur fondant à $74^{\circ},5$. Mais il m'a été impossible, en partant du mélange, d'obtenir l'éther cérotique exempt d'éthers homologues.

En résumé, *aucun des dissolvants que j'ai employés ne permet de séparer complètement les deux acides cérotique et mélissique. Cependant certains mettent facilement en évidence la présence de l'acide mélissique dans le mélange, et à ce point de vue les cristallisations fractionnées sont supérieures aux précipitations fractionnées.*

III. — MÉTHODE DES DISSOLUTIONS FRACTIONNÉES.

Me basant sur les résultats fournis par les cristallisations fractionnées, j'ai utilisé pour les dissolutions fractionnées un seul dissolvant : *l'alcool méthylique*.

a. Éthers méthyliques. — 30^{gr} du mélange d'éthers cérotique et mélissique, fondant à 60° , sont soumis à des épuisements méthodiques à l'ébullition par 150°C d'alcool méthylique. On a obtenu ainsi des résidus fondant de 65° à $71^{\circ},5$, c'est-à-dire un fractionnement analogue à celui que nous allons décrire pour les acides libres. Pour éviter deux opérations supplémentaires, éthérification et saponification, il est donc préférable de s'adresser aux acides libres.

b. Acides libres. — La méthode de séparation des acides cérotique et mélissique par dissolutions fractionnées, au moyen de l'alcool méthylique pur, est celle qui m'a donné les meilleurs résultats. Elle est incomparable-

ment supérieure à toutes les autres. Je m'y suis arrêté définitivement.

J'avais remarqué, en préparant les éthers méthyliques, que la dissolution complète du produit brut était très difficile, presque impossible. J'obtenais toujours un résidu d'acide mélistique à peu près pur. Frappé de cette faible solubilité de l'acide mélistique dans l'alcool méthylique, j'ai cherché à l'utiliser pour la séparation. Pour cela, j'ai étudié successivement :

L'influence de la durée d'ébullition ;

L'influence de la composition et du poids de la substance traitée ;

L'influence de la proportion du dissolvant ;

L'influence des matières étrangères.

A la suite de nombreux essais, dont la description serait fastidieuse, j'ai établi les règles suivantes, qui résument les conditions dans lesquelles la séparation se fait le mieux :

1° Le mélange des acides cérotique et mélistique doit être entièrement débarrassé de matières étrangères appartenant à d'autres séries organiques (carbures, alcools) ;

2° On doit pulvériser très finement le mélange des acides. La pulvérisation de la matière fondue étant très pénible, il est préférable de faire une cristallisation dans l'alcool ordinaire et d'essorer fortement les cristaux obtenus. Ces cristaux, desséchés à l'air libre, sont ensuite broyés par fraction avec le dissolvant ;

3° Il faut employer des quantités de dissolvant d'autant plus grandes que le produit est plus impur. Commencer par 30 pour 1 de matière et terminer par 10 pour 1 ; car si les acides cérotique et mélistique sont l'un très soluble à l'ébullition dans l'alcool méthylique, l'autre très peu soluble, lorsqu'ils sont à l'état pur, cette différence de solubilité est beaucoup moins tranchée dans le cas d'un mélange ;

4° Chauffer le mélange d'acide et d'alcool dans un ballon plongé dans l'eau, dont on surveille la température au moyen d'un thermomètre; chauffer doucement en agitant constamment; s'arrêter dès que la température du bain est de 72°. Il est important en effet de ne pas fondre la masse, car l'attaque serait beaucoup moins régulière. Maintenir cette température jusqu'à ce que l'alcool méthylique commence à bouillir. Filtrer immédiatement sur un entonnoir, maintenu entre 60° et 70° par un courant lent de vapeur d'eau;

5° Pour que la méthode précédente donne de très bons résultats, il est nécessaire d'opérer sur 200^{gr} au moins du mélange des acides.

En résumé, voici comment il convient d'opérer pour réaliser cette séparation (T. MARIE, *Comptes rendus*, *loc. cit.*) :

On broie très finement les acides mélangés avec 30 fois le poids d'alcool méthylique. Le ballon contenant le mélange est placé dans l'eau froide et chauffé avec précaution. Dès que l'ébullition commence, on filtre. On obtient ainsi un liquide filtré et un résidu insoluble.

Le liquide filtré contient surtout de l'acide cérotique qui cristallise par refroidissement. Pour le séparer de l'acide mélissique qu'il retient encore, on répète ces traitements en diminuant chaque fois le volume du dissolvant, jusqu'à ce que le résidu soit de l'acide cérotique pur (1). Ordinairement, trois traitements suffisent pour cela. On le vérifie en employant les méthodes qui seront décrites plus loin (p. 26). Le produit dissous fond alors entre 76° et 77°. Une seule cristallisation dans l'alcool éthylique élève ce point de fusion à 77°,5. Il n'est pas inutile de terminer cette purification par une cristallisation dans l'éther ordinaire.

Le résidu fond ordinairement entre 83° et 85°; il est constitué surtout par de l'acide mélissique : on le purifie en le soumettant à de nouveaux traitements à l'alcool méthylique faits dans les mêmes conditions. Le point de fusion s'élève peu à peu jusqu'à

(1) Dans ces conditions opératoires, l'acide cérotique se dissout dans 10 fois son poids d'alcool méthylique.

89° et 90°. On termine par une cristallisation dans l'alcool éthylique et au besoin par une ou deux cristallisations dans l'éther ordinaire.

Pour rendre la purification plus rapide, il est bon, quand on atteint 85° et 86°, de faire une cristallisation dans l'alcool éthylique qui, dissolvant complètement la matière, renouvelle la surface d'attaque.

Les traitements à l'alcool méthylique se font très vite et n'entraînent presque pas de perte de matière, car la solubilité de l'acide cérotique dans ce dissolvant est presque nulle à froid. Avec 100 parties de mélange, j'obtiens, après une série d'opérations :

40 parties d'acide cérotique ;

20 parties d'acide mélistique ;

40 parties de produits intermédiaires fondant entre 80° et 85° et formés en majeure partie d'acide mélistique. Ces produits intermédiaires, soumis à de nouveaux traitements, ont toujours pu être dédoublés en acides cérotique et mélistique. Ces expériences conduisent à une double conclusion :

1° Le mélange est formé uniquement des acides cérotique et mélistique ;

2° L'acide mélistique y existe dans la proportion d'au moins 30 à 40 pour 100.

CHAPITRE IV.

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ DES ACIDES OBTENUS.

Cette vérification, toujours indispensable, prenait ici une importance particulière en raison même de ses difficultés. C'est pour cela que je lui ai consacré un Chapitre spécial. Elle était surtout nécessaire pour l'acide cérotique, dont l'existence comme espèce chimique était encore douteuse. En effet, si les auteurs étaient parvenus à retirer de l'acide cérotique une petite quantité d'acide homo-

logue, ils n'avaient nullement démontré que le résidu ainsi obtenu fût un principe défini.

Les méthodes de vérification ne sont, en réalité, que les plus sensibles des méthodes de séparation étudiées dans le Chapitre précédent. C'est en me basant sur l'ensemble de ces dernières que j'ai pu établir un contrôle rigoureux de la pureté des produits que j'avais obtenus.

Il n'existait aucune étude méthodique de ce genre pour les acides gras supérieurs.

I. — ACIDE CÉROTIQUE.

a. Précipitations fractionnées. — 3^{gr}, 50 d'acide, dissous dans 350^{cc} d'alcool éthylique, sont partagés en sept fractions par addition chaque fois, à la liqueur bouillante, de 0^{gr}, 20 d'acétate de baryte dissous dans quelques gouttes d'eau. Le précipité se forme immédiatement à l'ébullition.

Il est en petites masses arrondies à forme nette, translucides, assez denses et se déposant rapidement au fond du liquide. Cet aspect le différencie tout à fait du précipité floconneux que fournit l'acide cérotique impur.

Les acides isolés des précipités 1, 4 et 7 fondaient après cristallisation dans l'alcool à 77°, 5 comme le produit primitif. Pour la fraction 7 qui est la dernière et la plus abondante, on a en outre fait cristalliser dans l'éther ordinaire. Les premiers cristaux obtenus fondaient à 77°, 5 ainsi que le reste des cristaux et le résidu de l'évaporation des eaux mères.

Dosages du baryum dans les fractions 1 et 4.

	Matière première.	Poids de SO ⁴ Ba.
Fraction 1.....	0,4915 ^{gr}	0,124 ^{gr}
Fraction 4.....	0,533	0,1345

Trouvé pour 100.	Calculé pour	
	$(C^{26}H^{42}O^2)^2 Ba.$	$(C^{26}H^{51}O^2)^2 Ba.$
14,83		
14,83	15,23	14,77

Le produit obtenu est donc parfaitement homogène.

Cette méthode de vérification est moins sensible que celle des cristallisations fractionnées, ainsi que le montre l'expérience suivante :

1^{er}, 20 d'acide cérotique, provenant d'un premier essai d'application de la méthode de séparation à l'alcool méthylique, a été partagé en six fractions par des précipitations à l'acétate de magnésie. Les acides isolés fondaient, après cristallisation dans l'alcool, entre 77° et 78°.

Le produit paraissait donc débarrassé d'acide homologue; mais il n'en était rien. Il retenait un peu d'acide mélistique, que les cristallisations fractionnées ont mis en évidence.

b. Cristallisations fractionnées. — Le moyen le plus commode de vérification consiste dans la cristallisation fractionnée de l'acide dans l'éther ordinaire. Nous avons déjà vu qu'avec le mélange primitif des acides cérotique et mélistique, on obtient immédiatement des cristaux fondant à 85°-86°.

Avec l'acide dont je viens de parler à propos des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésie, l'élévation du point de fusion était encore de 1°, 5 dès la première opération.

Mais pour reconnaître de petites quantités d'acide homologue, il est préférable d'opérer sur les éthers. Avec l'éther éthylique de ce même acide, j'ai obtenu dès la première cristallisation une élévation du point de fusion de 9° (de 62° à 71°); avec l'éther méthylique de 8° (de 63° à 71°).

Ces éthers, préparés avec beaucoup de soin, étaient complètement exempts d'acide libre.

Pour donner à cette méthode des cristallisations fractionnées toute sa sensibilité, on doit opérer de la manière suivante :

On prend de 1^{er} à 1^{er}, 50 de produit (acide ou éther), qu'on fait dissoudre dans l'éther ordinaire. Les premiers cristaux formés (0^{es}, 20 à 0^{es}, 30) sont soumis à une deuxième opération semblable qui fournit les quelques centigrammes de matière nécessaire pour prendre un point de fusion. Si le point de fusion n'a pas varié, on peut être certain que l'acide cérotique est complètement exempt d'homologue.

En soumettant les éthers purs à des cristallisations dans l'éther ordinaire, le point de fusion se fixe à 60°, 5 pour l'éther éthylique, à 62°, 5 pour l'éther méthylique.

Comme dernière vérification, j'ai saponifié 1^{er}, 50 d'éther éthylique fondant à 60°, 5 par la potasse alcoolique en excès.

Après deux heures d'ébullition, j'ai évaporé, décomposé par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide isolé a été lavé à l'eau et cristallisé dans l'éther. La fusion des premiers cristaux formés commence nettement à 77°, 5; elle est complète avant 78°.

Cet essai me paraît tout à fait concluant.

En résumé, pour contrôler la pureté de l'acide cérotique, on peut utiliser les précipitations fractionnées; mais il est préférable de soumettre l'acide libre ou mieux encore les éthers méthylique ou éthylique à des cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire pur et sec. Les autres dissolvants ne donnent pas d'aussi bons résultats.

La méthode des dissolutions fractionnées ne pouvait pas être employée pour cette vérification, puisque c'est

celle qui m'avait servi à préparer l'acide cérotique, dont il s'agissait de prouver la pureté.

II. — ACIDE MÉLISSIQUE.

Le contrôle de la pureté de cet acide ne nécessitait guère d'essais spéciaux. En effet, on arrive au même produit fondant à 90° , en employant trois méthodes différentes : précipitations fractionnées à l'acétate de magnésie ; dissolutions fractionnées à l'alcool méthylique ; cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire.

D'un autre côté, cet acide paraît identique avec l'acide mélissique obtenu par Story Maskelyne, Sturcke, en oxydant, par la chaux potassée, l'alcool myricique fondant à 88° , retiré de la cire de Carnauba ; identique aussi avec celui que M. A. Gascard a retiré de la cire de gomme laque. Son éther éthylique fond à 73° et son éther méthylique à $74^{\circ}, 5$. Les dosages concordent bien avec la formule $C^{30}H^{60}O^2$, admises par ces auteurs. Je n'ai remarqué qu'une légère différence pour le point de fusion de l'acide libre : j'obtiens 90° au lieu de 91° . Cette légère différence me paraît due au procédé employé pour la détermination.

Lorsqu'on se sert d'un petit tube en verre à paroi très mince, qu'on accole à un thermomètre et qu'on chauffe le tout dans l'eau distillée, on obtient la fusion à 91° exactement, si l'on chauffe d'une manière continue même très lentement ; mais si, arrivé à 90° , on maintient cette température pendant quelques secondes, en chauffant d'une manière intermittente, on obtient une fusion complète. Par conséquent, pour moi, la fusion de l'acide mélissique a lieu à 90° et non à 91° . Quoi qu'il en soit de cette différence très secondaire, tous ces acides sont identiques et comme leur unité chimique n'a jamais été discutée, je me suis contenté de soumettre l'acide mélis-

sique retiré de la cire d'abeilles à quatre précipitations fractionnées par l'acétate de baryte. Les points de fusion des acides isolés et cristallisés dans l'alcool étaient identiques entre eux et avec celui du produit examiné.

Conclusions. — Ces expériences de vérification viennent confirmer les résultats que j'ai indiqués à la fin du troisième Chapitre, c'est-à-dire que le corps appelé jusqu'ici *acide cérotique* contient une grande quantité d'un acide qui paraît identique avec l'acide mélissique obtenu en oxydant l'alcool myricique ou mélissique. Elles montrent, en outre, que cet acide cérotique impur contient un autre corps défini, auquel j'ai conservé le nom d'*acide cérotique*, afin de rappeler son origine. Mais la formule de ce dernier corps $C^{27}H^{54}O^2$ devra être modifiée.

CHAPITRE V.

COMPARAISON ENTRE LES ACIDES LIBRES DE LA CIRE ET LES ACIDES OBTENUS PAR OXYDATION DES ALCOOLS AU MOYEN DE LA CHAUX POTASSÉE.

Dans le procédé de préparation que j'ai décrit au Chapitre III, les alcools de la myricine sont transformés en acides correspondants, par action de la chaux potassée à 250°. Pour pouvoir opérer ainsi, il fallait vérifier préalablement que les acides résultant de cette action étaient identiques avec les acides contenus dans la cire à l'état de liberté.

Cette vérification était nécessaire, car Brodie attribue à l'acide mélissique, obtenu en partant de l'alcool myricique de la cire d'abeilles, le point de fusion 88°-89°, et Schwalb, qui a repris plus récemment l'étude des principes neutres de cette cire, arrive aux mêmes résultats. En outre, l'éther éthylique fond, d'après cet auteur, à 69°-70° et l'éther méthylique à 71°-71°,5, tandis que j'obtiens avec l'acide mélissique libre :

Acide.	Point de fusion....	90°
Éther éthylique.	»	73
» méthylque.	»	74,5

Les différences entre les résultats de ces expériences et les miens ne sont pas négligeables.

La comparaison a été faite au moyen de produits extraits de la même cire.

1° *Extraction des acides libres.* — 400^{gr} de cire lavée à l'eau et décolorée au charbon sont traités par 12^{lit} d'alcool à 93° et un excès de potasse. On fait bouillir pendant trois heures. La saponification est alors complète et le liquide parfaitement limpide. Après séparation de l'excès de potasse, par un courant d'anhydride carbonique, on précipite les acides par addition d'acétate de magnésie en excès. Le précipité formé est séparé par filtration à chaud, débarrassé des matières neutres entraînées par traitement à l'alcool bouillant et décomposé par l'acide sulfurique à $\frac{4}{10}$.

Les acides isolés ont été soumis à des fractionnements à l'alcool méthylque suivant le procédé indiqué (p. 24).

2° *Extraction des matières neutres.* — D'autre part, la liqueur alcoolique filtrée est distillée et le résidu chauffé pendant trois heures à 120° avec un peu de baryte hydratée (à cette température, les acides cérotique et méliissique se combinent facilement à l'hydrate de baryte). Le mélange pulvérisé est soumis à des épuisements méthodiques par un mélange d'éther sec et de ligroïne.

Le produit dissous dans le

Premier traitement fond à.....	71-72°
Deuxième »	76-77
Troisième »	81-82
Quatrième »	83-84

Ces points de fusion montrent que, dans les deux premiers traitements, le dissolvant s'était emparé des car-

bures, tandis que le résidu des deux derniers était surtout formé par les alcools.

Pour donner toute certitude à la comparaison, il était indispensable de vérifier que ces matières neutres n'étaient pas mélangées de produits acides. J'ai tenu à m'en assurer directement, bien que la liqueur alcoolique primitive fût parfaitement neutre et que j'eusse eu soin de chauffer le résidu de la distillation avec un excès de baryte hydratée. Pour cela, on a fait les deux essais suivants :

1° 200^{cc} d'alcool à 94°, additionnés de 3 gouttes de phtaléine, absorbent 0^{cc}, 3 de potasse aqueuse avant de virer au rouge ;

2° 200^{cc} du même alcool, additionnés aussi de 3 gouttes de phtaléine et dans lequel on avait, en outre, dissous 2^{gr} de matières neutres, a viré au rouge avec la même quantité de potasse.

3° *Oxydation des alcools.* — 75^{gr} de produit neutre, fondant de 81° à 84°, ont été traités suivant le procédé indiqué (p. 15). Pour cela, on le fond avec son poids de potasse caustique, et l'on ajoute, après refroidissement et pulvérisation, 150^{gr} de chaux potassée en poudre. Ce mélange a été chauffé entre 250°-270°, jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène. Ce dégagement est régulier, mais lent, et la transformation complète a exigé plusieurs jours. La réaction terminée, les acides ont été remis en liberté par traitement de la masse par l'acide chlorhydrique et combinés avec la magnésie en les chauffant avec cette base à 150° pendant deux heures. Deux traitements à l'alcool, complétés par deux traitements à la benzine, ont débarrassé ce sel des matières neutres qui le souillaient. Les acides, remis en liberté par l'acide sulfurique au $\frac{1}{40}$, fondaient à 82°.

4° *Séparation des acides obtenus.* — Par des traitements à l'alcool méthylique, ce mélange a été fractionné en six parties :

Première partie fond à.....	76 ⁰ (1)
Deuxième »	82
Troisième »	84-85°
Quatrième »	87
Cinquième »	87-88°
Résidu non dissous.....	88

Le résultat de ce fractionnement est tout à fait comparable à celui des acides libres. La portion la plus soluble est de l'acide cérotique; les deuxième et troisième représentent des mélanges; les quatrième, cinquième et sixième de l'acide mélistique. Ici, cependant, nous trouvons une légère différence dans les points de fusion, qui sont de 2° inférieurs à celui de l'acide mélistique libre.

Les précipitations fractionnées (trois séries de précipitations à l'acétate de magnésie) conduisent à la même conclusion. Le mélange est formé des acides cérotique et mélistique, mais le point de fusion de ce dernier, contenu dans les premières fractions précipitées, est inférieur à 89°. Jusqu'ici les résultats obtenus confirment, pour ce dernier corps, ceux de Brodie et de Schwalb.

Les cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire m'ont permis d'élever le point de fusion à 90°. Les expériences ont été faites avec le cinquième fractionnement précédent fondant à 87°-88°.

Première cristallisation. Point de fusion des cristaux...	88 ⁰
Troisième » » » ...	89
Cinquième » » » ...	90

L'étude des éthers confirme ce dernier résultat. L'éther éthylique fond d'abord à 70°, mais, cristallisé dans l'éther ordinaire, son point de fusion s'élève à 73° et reste cons-

(1) Recristallisé dans l'alcool éthylique, fond à 77°,5-78°.

tant à cette température. L'éther méthylique fond à 71° ; par des cristallisations dans l'éther, le point de fusion s'élève à 74° . Ce corps saponifié fournit un acide qui fond à $89^{\circ}, 5$, et, après une cristallisation dans l'éther, à 90° .

Pour que la démonstration fût plus complète, je prenaïs en même temps les points de fusion des acides et des dérivés éthérés provenant des deux origines différentes.

Bien que l'oxydation eût porté sur les matières neutres dont le point de fusion était le plus élevé (81° à 84°) et qui, par conséquent, étaient formées surtout d'alcool myricique, j'ai obtenu, dans les fractionnements, beaucoup d'acide cérotique. Il faut donc admettre que la myricine contient beaucoup plus d'alcool cérylique que ne le croyait Schwalb.

Des expériences exposées dans ce Chapitre, on peut conclure que les acides existant à l'état libre dans la cire d'abeilles sont identiques avec les acides obtenus en oxydant les alcools de la myricine par la chaux potassée. La purification de ces derniers est seulement plus difficile, ce qui explique les inexactitudes que je viens de relever.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

PRODUITS D'OXYDATION.

Les produits d'oxydation des acides des graisses ont été étudiés par un grand nombre de chimistes et en particu-

lier par MM. Laurent ⁽¹⁾, Bromeiss ⁽²⁾, Wirz ⁽³⁾, Arppe ⁽⁴⁾ et Carette ⁽⁵⁾.

On sait maintenant, grâce à ces travaux, que ces corps se transforment progressivement en acides appartenant à la même série, mais de poids moléculaire de plus en plus faible, et en acides bibasiques, homologues de l'acide oxalique, compris entre l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ et l'acide succinique $C^4H^6O^4$. Cette étude a été complétée par celle de l'acide sébacique, l'un des termes constants de cette oxydation et le plus élevé parmi les acides bibasiques obtenus.

Les acides à poids moléculaire plus élevé, que leur composition fait ranger à côté des précédents, n'ont pas été examinés à ce point de vue. Il m'a paru intéressant de rechercher si la nature de leurs produits de destruction justifie bien ce rapprochement. Les acides cérotique et mélistique, que j'avais obtenus en grande quantité, étaient tout désignés pour cette étude.

Je dois faire remarquer cependant que si l'oxydation des acides des cires n'a pas été envisagée encore, il n'en est pas de même pour la cire d'abeilles. MM. Gerhardt et Ronalds ⁽⁶⁾ ont soumis cette matière à l'action de l'acide nitrique plus ou moins concentré. Se basant sur la théorie qu'il avait émise, que la cérine était de l'aldéhyde stéarique et la myricine son polymère, Gerhardt admit que l'acide stéarique est le premier produit formé. On obtient

⁽¹⁾ LAURENT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. CXVI, p. 154 ; 1834.

⁽²⁾ BROMEISS, *Annalen der Chem. und Ph.*, t. XXXV, p. 80, et t. XXXVII, p. 303 ; 1841.

⁽³⁾ WIRZ, *Ibid.*, t. CIV, p. 280 ; 1857.

⁽⁴⁾ ARPPE, *Ibid.*, t. CXXIV, p. 98.

⁽⁵⁾ CARETTE, *Thèses de l'École supérieure de Pharmacie de Paris*, 1886.

⁽⁶⁾ GERHARDT et RONALDS, *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences de Paris*, t. XVI, p. 940 ; 1843.

ensuite les acides margarique, œnanthylique, pimélique, adipique, lipique et succinique. Enfin, d'après Arppe (*loc. cit.*), la cire d'abeille fournit les mêmes produits d'oxydation que les graisses. Ces recherches n'ont nullement tranché la question.

En effet, la cire est formée de matières diverses appartenant à plusieurs séries organiques ; d'autre part, la myricine contient, d'après MM. Buisine (*loc. cit.*), 32,4 à 34,7 d'acides combinés (constitués uniquement par de l'acide palmitique, d'après Nafzger).

Si l'on ajoute à cet acide palmitique 9 à 12 pour 100 d'acide oléique existant aussi dans la cire, on arrive à cette conclusion, que cette matière contient presque la moitié de son poids de corps communs avec ceux des graisses. L'oxydation d'une substance aussi complexe ne peut conduire à aucune conclusion nette, quant à la constitution des acides qui nous occupent.

En raison de l'analogie des propriétés et de la communauté d'origine des acides cérotique et mélistique, j'ai opéré sur le mélange de ces deux corps, préparé par la méthode de Brodie modifiée (p. 10). Pour plus de simplicité, ce mélange sera désigné, dans ce Chapitre, sous le nom d'*acide cérotique*. Ce dernier terme a donc ici sa signification ancienne.

I. — OXYDATION PAR L'ACIDE NITRIQUE.

Lorsque l'acide nitrique employé a une densité supérieure à 1,30, on obtient surtout de l'acide succinique ; la réaction est alors violente, et les produits intermédiaires sont eux-mêmes détruits ; mais, à mesure que l'on diminue la concentration, l'action devient plus lente et plus régulière. Il ne faut pas cependant, dans cette dilution, dépasser une certaine limite, car l'acide de densité 1,10 n'agit plus sensiblement. J'ai obtenu les meilleurs résultats avec l'acide de densité 1,15.

On opère dans un ballon chauffé au bain de sable et surmonté d'un large tube en verre luté avec du plâtre; on maintient en ébullition un mélange de 25^{gr} d'acide cérotique avec 1000^{cc} d'acide nitrique ($D=1,15$). Après quarante-huit heures d'oxydation, on laisse refroidir. La matière insoluble qui surnage est séparée du liquide et lavée à l'eau distillée. Comme la quantité des produits formés dans chaque opération est faible, j'ai réuni ceux provenant de dix-huit oxydations semblables. Le liquide et la matière insoluble ont été étudiés séparément.

Liquide.

Il contient deux sortes d'acides organiques : les uns (A) sont volatils; les autres (B), non volatils, ne sont pas entraînés par la vapeur d'eau.

A. *Acides volatils.* — Pour les recueillir, on distille $\frac{4}{5}$ de la liqueur. Le liquide distillé est saturé par la potasse, évaporé à siccité, puis le résidu est épuisé par l'alcool très concentré. Le produit obtenu par distillation de l'alcool est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique étendu et les acides volatils sont distillés en les entraînant par la vapeur d'eau. Comme il se dégage encore au début un peu de vapeurs nitreuses, on a soin d'écarter les premières portions obtenues. Le liquide distillé est neutralisé exactement par l'eau de baryte. Par concentration, il abandonne d'abord un précipité présentant les caractères du caproate de baryte et contenant 37,3 pour 100 de baryum (théorie : 37,32); l'acide caproïque en a été isolé sous la forme d'un liquide huileux, à odeur désagréable et caractéristique. On évapore ensuite à siccité la liqueur qui a fourni le sel précédent et l'on reprend par l'alcool : il se sépare un sel de baryte insoluble dans l'alcool. Ce sel, qui n'est autre chose que du valérate de baryte, renferme 39,7 pour 100 de baryum (théorie : 40,4); il fournit par décomposition un acide liquide bouillant à 175°-176° en

opérant sur moins de 1^{gr} de matière et dans un simple tube à essai.

Remarque. — Les auteurs, particulièrement Redtenbacher, signalent, parmi les produits d'oxydation des acides des graisses, l'acide valérique ordinaire. Or, les autres acides volatils, caprique, pélargonique, œnanthyl-ique, caproïque, butyrique, qui prennent naissance en même temps, sont tous des acides normaux. D'un autre côté, MM. Cahours et Demarçay (1) ont montré que c'est l'acide valérique normal qui se forme, par l'action de la vapeur d'eau surchauffée sur les acides bruts destinés à la fabrication des bougies. La production de l'acide ordinaire par oxydation paraît donc une anomalie, surtout en raison de la constitution normale des acides des graisses. M. le professeur Friedel ayant appelé mon attention sur ce point, j'ai repris l'étude de l'acide stéarique commercial, en me servant comme oxydant du permanganate de potasse en solution alcaline.

On dissout 125^{gr} d'acide stéarique et 150^{gr} de permanganate dans 15^{lit} d'eau additionnée de 60^{gr} de potasse caustique et l'on maintient le liquide à la température de 80° jusqu'à décoloration complète (6 heures). Alors on ajoute de nouveau 150^{gr} de permanganate dissous dans 5^{lit} d'eau. Après 24 heures, l'opération est terminée. On sépare par décantation et filtration la liqueur incolore du précipité d'oxydes de manganèse formés, et on la concentre jusqu'à 2^{lit}. Les acides volatils sont séparés par addition d'un excès d'acide sulfurique et distillation de la moitié de la liqueur. La matière grasse insoluble, mise en liberté par l'acide sulfurique, est débarrassée par le même procédé des acides volatils solubles qu'elle avait entraînés avec elle.

L'opération précédente a été répétée 20 fois.

(1) CAHOIRS et DEMARÇAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 331.

J'ai obtenu ainsi 25^{lit} à 30^{lit} d'une solution aqueuse ayant une odeur intense de beurre rance, que j'ai ramenée à 5^{lit} par évaporation, après avoir eu soin de neutraliser au moyen de la soude.

Une nouvelle addition d'acide sulfurique en excès, suivie de la distillation de la presque totalité du liquide, m'a fourni enfin un liquide un peu opalescent, que j'ai saturé exactement avec de la baryte hydratée.

Par concentration, j'ai séparé d'abord des sels peu solubles, caprates, œnanthylates, etc. ; puis, quand la liqueur est devenue presque sirupeuse, un sel recristallisant en lamelles dentelées. L'acide isolé bout à 195° et paraît constitué par un mélange des acides caproïque et valérique.

Le résidu sirupeux et incristallisable est évaporé à siccité (poids 50^{gr}) et dissous dans un demi-litre d'alcool bouillant. Par refroidissement, il se forme un précipité floconneux, blanc, qui se réunit finalement au fond du liquide en une masse presque solide. Cette partie insoluble, redissoute dans l'eau, m'a fourni facilement des lamelles légères à aspect gras, contenant 39,73 pour 100 de baryum. L'acide isolé bout à 184°-185°.

En opérant exactement dans les mêmes conditions avec les acides valériques normal et ordinaire, j'ai obtenu pour le premier 184°, pour le second 175°. L'odeur de l'acide obtenu est celle de l'acide normal. Par conséquent, en me basant :

1° Sur la solubilité dans l'eau du sel de baryum, et sur sa forme cristalline ;

2° Sur l'odeur et le point d'ébullition de l'acide isolé, je crois pouvoir conclure que c'est l'acide valérique normal qui prend naissance dans l'oxydation de l'acide stéarique commercial et non son isomère. »

La matière restée en dissolution dans l'alcool est formée de beaucoup de butyrate de baryte et d'un peu d'acétate. Elle renferme 45,2 pour 100 de baryum, alors que le bu-

tyrate en contient 44,05 pour 100. La présence de l'acide acétique a été démontrée par la formation du cacodyle et par l'action du perchlorure de fer. Les acides isolés étant maintenus pendant quelque temps à 100° pour chasser l'acide acétique, on obtient comme résidu un liquide incolore bouillant à 160-163°, soit à la même température que l'acide butyrique et donnant avec la plus grande facilité de l'éther butyrique à odeur caractéristique.

B. *Acides non entraînés par la vapeur d'eau.* — Le produit primitif, débarrassé des acides organiques volatils, est évaporé d'abord à feu nu, puis au bain-marie jusqu'à siccité. Pour écarter autant que possible les acides nitrique et nitreux, on ajoute plusieurs fois de l'eau et un peu de nitrate d'urée en évaporant chaque fois jusqu'à siccité; enfin on dissout le résidu dans l'eau bouillante et l'on filtre la solution chaude. Par refroidissement, il se forme un abondant précipité (*a*) au sein d'une eau mère très acide (*b*).

Le précipité (*a*) ayant été dissous dans l'eau bouillante et neutralisé par la soude, la solution est décolorée par le charbon et évaporée à siccité. Le sel de soude obtenu est ensuite épuisé par l'alcool absolu, puis repris par l'eau et décomposé par l'acide chlorhydrique. Il se sépare immédiatement des cristaux d'acide sébacique. Celui-ci, purifié par des cristallisations répétées et par une transformation en sel de baryte, fond en effet exactement à 126°, 5. Son sel barytique sec contient 40,3 pour 100 de baryum (théorie 40,6); il est très soluble dans l'éther; son poids moléculaire, déterminé par voie acidimétrique, est 203,4 (théorie, 202).

L'eau mère (*b*) qui a donné l'acide sébacique est colorée en jaune et contient une certaine quantité de matière huileuse qu'il est indispensable d'éliminer, parce qu'elle troublerait les séparations ultérieures. Pour cela, il suffit de l'agiter avec du charbon animal pulvérisé; non seule-

ment la coloration disparaît, mais la matière huileuse se fixe sur la poussière de charbon et est ainsi enlevée mécaniquement. La solution claire et parfaitement incolore est alors saturée par l'eau de baryte. Il se produit immédiatement un précipité de succinate de baryte (*c*); le mélange, concentré par évaporation au bain-marie et additionné d'une petite quantité d'alcool, fournit une nouvelle quantité du même produit qu'on isole de l'eau mère (*d*). L'acide de ce sel de baryte est bien de l'acide succinique. Isolé par l'acide sulfurique et purifié par des cristallisations répétées, ainsi que par une nouvelle transformation en sel de baryte, il fond exactement à 180° ; son sel de soude présente tous les caractères du succinate de soude et donne avec le sulfate de sesquioxyde de fer neutre le précipité ocreux caractéristique; son poids moléculaire est 117,2 (théorie, 118).

La liqueur (*d*) qui a fourni le succinate de baryte, étant additionnée au bain-marie d'une plus grande quantité d'alcool, donne brusquement un précipité de subérate de baryte. Ce sel, purifié plusieurs fois de la même façon, contient 44 pour 100 de baryum (théorie 44,3). L'acide subérique qu'il fournit fond à 140° , après purification, et est peu soluble dans l'eau ou dans l'éther.

La solution dont on a retiré les acides sébacique, succinique et subérique est enfin additionnée d'alcool au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité, qu'on redissout par addition de quelques gouttes d'eau. Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation de pyrotartrate de baryte normal, en aiguilles très légères, disposées en houppes. Ce sel, purifié par plusieurs cristallisations analogues, perd 25 pour 100 d'eau à 180° (le sel, à $5H^2O$, perd ainsi 25,1 pour 100 d'eau). Anhydre, il contient 51,26 pour 100 de baryum (théorie 51,3). L'acide pyrotartrique normal qu'on en isole fond exactement à 96° .

Je dois signaler encore la présence, dans les eaux mères du pyrotartrate de baryte, d'un acide cristallisé fondant à 148°, comme l'acide adipique.

Matière insoluble.

Après chaque oxydation, cette matière insoluble, molle, a été lavée à l'eau jusqu'à disparition complète de l'acide nitrique qui l'imprégnait, puis traitée au bain-marie par un excès d'eau de baryte très étendue. On a obtenu des sels de baryte solubles (A'), qu'on a séparés par filtration, et des sels insolubles (B') constituant la plus grande partie du produit.

A'. *Sels de baryte solubles dans l'eau.* — La liqueur filtrée et concentrée est additionnée d'un léger excès d'acide sulfurique dilué, puis agitée avec de l'éther, qui enlève les acides mis en liberté. Ces acides, lavés à l'eau, sont traités de nouveau dans les mêmes conditions par l'eau de baryte en excès. On précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre et l'on évapore à siccité. Le résidu est d'abord lavé avec une petite quantité d'eau bouillante, qui enlève les sels des acides acétique, butyrique, valérique et caproïque, déjà séparés en partie par distillation de la solution nitrique. Le résidu est formé par un mélange des sels barytiques des acides gras à poids moléculaire plus élevé; dissous dans une grande quantité d'eau bouillante et soumis à des cristallisations fractionnées obtenues par évaporation et refroidissement, il peut être séparé en une série de produits présentant successivement les compositions du caprate (29 pour 100 de baryum), du caprylate (32, 3 de baryum) et de l'œnanthylate (34, 3 de baryum). Des résultats identiques ont été obtenus à plusieurs reprises, et en variant les conditions, et notamment en précipitant par fractions, au moyen de l'acétate de baryte, les acides dissous dans une faible quantité d'alcool.

B'. *Sels de baryte insolubles dans l'eau.* — La partie insoluble des sels barytiques est décomposée par l'acide chlorhydrique dilué, et les acides mis en liberté sont lavés à l'eau et débarrassés de l'acide cérotique qu'ils contiennent; à cet effet, l'on dissout le produit dans l'alcool fort et bouillant, et l'on sépare l'acide cérotique qui cristallise par refroidissement. L'eau mère alcoolique laisse après distillation un résidu visqueux qu'on dissout dans la soude en excès et qu'on précipite par l'azotate de plomb. Le précipité plombique, lavé, est chauffé au bain-marie pendant un quart d'heure pour rendre la combinaison plus complète. Épuisé par l'éther, lavé et sec, il cède un sel de plomb liquide à chaud, visqueux à froid. L'acide isolé est presque liquide. Il ne fixe pas sensiblement le brome en solution acétique ou éthérée. Chauffé avec la potasse fondante, il dégage de grandes quantités d'ammoniaque. Sa solution sodique, traitée par l'amalgame de sodium, fournit de l'ammoniaque et du cérotate de soude. C'est vraisemblablement un dérivé nitrique de l'acide cérotique dont le sel de plomb est soluble dans l'éther.

II. — OXYDATION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE.

Je viens d'indiquer quels sont les produits que fournit l'acide cérotique lorsqu'on l'oxyde par l'acide nitrique. Les faits observés ainsi m'ont porté à rechercher si l'emploi d'un autre oxydant ne modifierait pas la nature des résultats. J'ai opéré avec le permanganate de potasse, agissant en présence, soit d'un acide, soit d'un alcali.

1° *Oxydation en liqueur acide.* — L'oxydation de l'acide cérotique par le permanganate de potasse en liqueur chargée d'acide sulfurique est lente à cause de l'insolubilité de la matière à oxyder. Dès qu'une partie de l'acide cérotique a été transformée en produits plus simples et solubles, l'action oxydante s'exerce surtout sur ces derniers et tend à les transformer en dérivés d'oxydation

très avancée. Pour éviter autant que possible la disparition des corps intermédiaires, j'ai effectué l'oxydation en plusieurs opérations, en employant pour chacune d'elles un poids de permanganate égal au poids de la matière, et séparant par filtration les produits solubles formés.

Je chauffe à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, 50^{gr} d'acide cérotique, 10^{gr} de potasse et 1^{lit} d'eau en agitant vivement de façon à émulsionner l'acide gras et à faciliter ainsi l'oxydation. J'ajoute alors 50^{gr} de permanganate de potasse et 16 ou 17^{gr} d'acide sulfurique préalablement étendu d'eau et je maintiens le mélange à une température de 60° à 70°. Le liquide étant décoloré, je le sépare par filtration et je recommence le même traitement sur l'acide cérotique non dissous jusqu'à ce que le permanganate cesse de se décolorer. Pour transformer tout l'acide cérotique en produits solubles dans l'eau, il faut employer 400^{gr} à 450^{gr} de permanganate.

Toutes les liqueurs filtrées sont réunies et additionnées d'un léger excès de potasse qui précipite une petite quantité d'oxyde de manganèse. Après filtration, le liquide est additionné d'acide chlorhydrique en excès et évaporé jusqu'à siccité. Pour éliminer complètement l'acide chlorhydrique, le résidu est pulvérisé finement et chauffé à l'étuve jusqu'à ce que toute odeur d'acide chlorhydrique ait disparu. La masse est ensuite épuisée par l'éther et le produit, qu'abandonne l'éther après distillation, dissous dans l'eau. En appliquant à la liqueur obtenue la méthode indiquée pour le traitement des produits résultant de l'oxydation par l'acide nitrique, j'ai trouvé qu'elle contenait de petites quantités d'acides subérique et sébacique, et au contraire beaucoup d'acides succinique et pyrotartrique normal.

Il résulte de là que l'oxydation par le permanganate en liqueur acide fournit surtout, malgré les précautions observées, des produits d'oxydation avancée.

2° *Oxydation en liqueur alcaline.* — A froid, l'action du permanganate de potasse sur l'acide cérotique émulsionné au moyen d'un alcali est presque nulle même après deux mois; il est nécessaire, pour que la réaction se produise, de chauffer jusqu'à 70° et 80°. Afin d'obtenir les produits intermédiaires que ne m'avait pas fournis l'oxydation en liqueur acide, j'ai employé l'oxydant en solution très étendue.

En agitant vivement, à la température du bain-marie, 10^{gr} d'acide cérotique avec un demi-litre d'eau et quelques gouttes de solution de potasse, on obtient une émulsion contenant seulement une petite quantité d'acide à l'état de sel dissous. On ajoute alors 10^{gr} de permanganate de potasse dissous dans un demi-litre d'eau et l'on maintient le mélange vers 70° ou 80° jusqu'à décoloration, ce qui exige 5 ou 6 jours. On sépare par filtration l'acide cérotique non attaqué et l'oxyde de manganèse précipité. La quantité de matière soluble résultant d'une oxydation ainsi réalisée est faible, aussi est-il nécessaire de réunir les produits provenant d'au moins cinquante opérations semblables. Les liqueurs alcalines qu'elles ont fournies sont d'abord fortement concentrées, puis additionnées d'acide sulfurique étendu en léger excès. Il se forme ainsi un précipité qu'on sépare par filtration et dont l'étude sera faite plus loin.

Quant au liquide acide, il est distillé partiellement. On recueille une solution contenant les acides acétique, butyrique, valérique et caproïque déjà obtenus avec l'acide nitrique et que l'on a caractérisés de la même façon. Le résidu de la distillation a été soumis aux mêmes traitements que le produit similaire obtenu dans l'oxydation par l'acide nitrique. J'y ai caractérisé d'abord des acides bibasiques formés dans l'oxydation nitrique, soit les acides sébacique, succinique, subérique et pyrotartrique normal; j'y ai rencontré de plus l'acide oxalique. Il suffit, pour obtenir ce dernier acide, à l'état de sel de baryte parfai-

tement pur, de laver longtemps avec de l'eau bouillante le précipité obtenu en saturant la solution avec de l'eau de baryte. Le succinate de baryte, un peu soluble dans l'eau, est éliminé. L'acide isolé du résidu cristallise en prismes très longs fusibles à 99° . Il se sublime complètement dès cette température; chauffé à 120° - 130° , il se décompose sans résidu.

Le précipité obtenu par addition d'acide sulfurique à la solution alcaline primitive est d'abord lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool après cristallisation; la solution alcoolique froide contient encore un peu d'acide cérotique que l'on précipite par l'acétate de magnésie en solution alcoolique. Si l'on ajoute ensuite à la liqueur de l'acétate de baryte, il se forme d'abord un précipité contenant 23,4 pour 100 de baryum (théorie pour myristate de baryte 23,2), l'acide isolé fond à 54° - 55° , l'acide myristique fondant à 54° . En additionnant la liqueur mère de quelques gouttes d'ammoniaque, puis d'acétate de baryte, on obtient un nouveau précipité contenant 25,7 pour 100 de baryum (théorie pour laurate de baryte 25,6).

L'acide isolé fond à 40° , tandis que l'acide laurique fond à 44° . Les deux acides ainsi isolés sont très solubles dans l'alcool concentré et cristallisent dans l'alcool étendu. La solution alcoolique qui les a fournis ne précipite plus par l'acétate de baryte, mais contient encore les acides gras à sels de baryte solubles dans l'eau déjà obtenus dans l'oxydation par l'acide nitrique.

En résumé, l'action du permanganate de potasse, en liqueur alcaline, sur l'acide cérotique fournit les mêmes produits que l'oxydation par l'acide nitrique, mais elle m'a permis d'observer en outre la formation d'acides présentant avec les acides laurique et myristique les plus grandes analogies. Ces premiers résultats ont été publiés dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5^e série, t. XXII, p. 145 et 296.

3^o *Oxydation par la potasse fondante.* — Pour aug-

menter la proportion de ces produits d'oxydation peu avancée, je me suis servi aussi de la potasse fondante et de l'acide chromique, dont l'action est moins énergique.

Dans ces derniers essais, destinés surtout à confirmer la présence des acides des graisses dans les produits d'oxydation des acides des cires, je me suis contenté de constater que les acides gras inférieurs, à sels de baryte solubles dans l'eau, et les acides bibasiques se formaient comme avec les autres oxydants. Le seul fait particulier qui mérite d'être signalé, c'est que la proportion d'acide sébacique augmente au fur et à mesure que l'énergie de l'oxydation diminue.

On ajoute 15^{gr} d'acide cérotique à 60^{gr} de potasse caustique en fusion et l'on chauffe pendant trois heures en agitant constamment, de manière à éviter toute coloration de la masse. Les produits, provenant de six opérations semblables, sont réunis et mêlés à une grande quantité d'eau qu'on porte à l'ébullition.

Par addition d'acide chlorhydrique, on remet en liberté les acides combinés et on les lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le tournesol et ne précipite pas par refroidissement (acide sébacique).

Pour séparer les acides contenus dans cette matière grasse, on a suivi la méthode décrite à la page précédente. Les précipités de sels de baryum m'ont donné 23,5-23,6, 24,6-25,7 pour 100 de baryum (¹).

Les acides isolés de ces sels fondaient entre 70° et 50°.

(¹) Théorie pour :

Laurate de baryum...	(C ¹² H ²³ O ²) ² Ba,	Ba % ...	25,6
Myristate » ...	(C ¹⁴ H ²⁷ O ²) ² Ba,	» ...	23,18
Palmitate » ...	(C ¹⁶ H ³¹ O ²) ² Ba,	» ...	21,17
Stéarate » ...	(C ¹⁸ H ³⁵ O ²) ² Ba,	» ...	19,48

Les nombres trouvés sont un peu forts, par suite de la difficulté de séparer la totalité de l'acide sébacique.

L'acide, dont le point de fusion était à 70° , soumis à l'analyse élémentaire, contenait 75,87 pour 100 de carbone.

Théorie pour acide stéarique 76,05.

4° *Oxydation par l'acide chromique en liqueur acétique.* — On dissout, à la température du bain-marie, 4^{gr} d'acide cérotique dans 100^{gr} d'acide acétique cristallisable. La solution est additionnée de 8^{gr} d'acide chromique et on laisse la réaction se continuer à cette température jusqu'à ce que la liqueur devienne parfaitement verte, ce qui exige de neuf à dix heures. Les liquides, provenant de douze traitements semblables, sont évaporés à siccité et repris par l'eau. Après précipitation de l'oxyde de chrome, par addition d'un excès de potasse, on filtre et l'on sépare les acides de la solution par un excès d'acide chlorhydrique. On répète cette opération deux ou trois fois, afin de séparer complètement le sel de chrome que la matière insoluble retient énergiquement. Cette matière grasse, après des lavages suffisants à l'eau bouillante, est débarrassée de l'acide cérotique non transformé, par cristallisation dans l'alcool et addition d'acétate de magnésie. Le résidu, abandonné par l'évaporation de l'eau mère alcoolique, est lavé de nouveau à l'eau bouillante (pour enlever les dernières traces d'acide sébacique), puis séparé en trois fractions, fondant à 35° , 55° , 65° par traitements à l'éther de pétrole. Ces divers produits, soumis à des précipitations fractionnées par l'acétate de baryte, m'ont fourni des sels contenant de 23 à 26 pour 100 de baryum, dont les acides fondaient entre 40° et 70° . J'ai trouvé tout particulièrement des quantités assez considérables d'acide laurique, dont j'ai pu vérifier les caractères. L'analyse élémentaire m'a fourni en moyenne 73 pour 100 de carbone.

Tous ces essais, faits avec des oxydants très divers et dans des conditions expérimentales différentes, montrent

que les acides des cires, par simplification de leur molécule, se transforment en acides des graisses et comme ceux-ci donnent ensuite des acides gras entraînables par la vapeur d'eau et des acides bibasiques, dont les termes extrêmes sont l'acide sébacique et l'acide succinique, je puis donc conclure que :

L'acide cérotique, bien qu'il diffère beaucoup par ses propriétés, par son poids moléculaire élevé et par son origine, des acides qui forment les graisses animales et végétales, se rattache nettement à ces dernières par sa constitution; non seulement il fournit les mêmes produits d'oxydation, mais il engendre, en outre, par sa destruction, ces acides eux-mêmes.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS DES ACIDES CÉROTIQUE ET MÉLISSIQUE ET DE LEURS ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET ÉTHYLIQUE.

I. — ACIDE CÉROTIQUE.

C'est un corps blanc, translucide, nettement cristallisé en aiguilles quand il est pur.

Il fond exactement à $77^{\circ},5$ (non corrigé). Ce point de fusion, inférieur de $0^{\circ},5$ à celui qui était admis jusqu'ici, a été vérifié un très grand nombre de fois avec des produits de diverses origines (précipitations fractionnées, cristallisations fractionnées, saponification des éthers). Le thermomètre, gradué au cinquième de degré, avait son zéro exact à $0^{\circ},06$ près, et ses indications à $77^{\circ},5$ étaient encore exactes à $\frac{1}{10}$ de degré près.

Solubilité. — Il est facilement soluble à l'ébullition, dans les alcools éthylique et méthylique, dans la benzine et l'éther de pétrole; peu soluble à froid dans les mêmes dissolvants. Dans l'éther ordinaire, la solubilité est encore plus grande à chaud; elle reste appréciable à froid.

Cristallisation. — L'alcool éthylique donne des cristaux dont la forme, même à l'œil nu, est variable avec le degré de pureté de l'acide.

1° *Acide cérotique contenant des matières neutres.* — Masse gélatineuse englobant beaucoup d'alcool. Elle est formée d'aiguilles microscopiques, longues et flexibles, simulant les bords de plaques minces.

2° *Acide cérotique simplement mélangé d'acide mé-lissique.* — Cristaux courts, grenus, très tassés, se déposant rapidement au fond du liquide.

3° *Acide cérotique pur.* — Aiguilles microscopiques rayonnant nettement autour d'un point et formant ainsi de petites boules cristallines dispersées dans tout le liquide. A l'œil nu, ces petites boules, appuyées les unes sur les autres, se présentent sous l'aspect d'un réseau très délicat. Il suffit d'agiter pour que ce réseau se brise et que les cristaux tombent au fond du liquide.

Il cristallise dans la benzine en lamelles denses, constituées par des aiguilles très serrées, disposées de chaque côté d'une ligne plus ou moins brisée.

Enfin, dans l'éther, il est en masses aplaties, blanches, dues à la réunion de grosses aiguilles rayonnantes.

Analyse élémentaire (en tube ouvert).

1.	0,2935 ^{gr} d'acide ont donné	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0,8445 \\ \text{H}^2\text{O} = 0,344 \end{array} \right.$
2.	0,305 »	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0,880 \\ \text{H}^2\text{O} = 0,353 \end{array} \right.$
3.	0,1845 »	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0,5315 \\ \text{H}^2\text{O} = 0,218 \end{array} \right.$

	Trouvé.			Calculé pour	
	1.	2.	3.	C ¹² H ²² O ² .	C ¹² H ²² O
C %/0, . . .	78,48	78,68	78,56	78,53	78,78
H %/0, . . .	13,02	12,86	13,12	13,09	13,15

Éther méthylique.

Cet éther a été préparé de deux manières différentes : en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique chaude d'acide cérotique, ou plus simplement en additionnant celle-ci de 3 à 5 pour 100 d'acide sulfurique pur. Cette deuxième méthode donne d'aussi bons résultats que la première.

L'éther, bien débarrassé d'acide en excès par la chaux éteinte et cristallisé dans l'alcool méthylique, se présente en aiguilles microscopiques à aspect nacré. Ces aiguilles s'agglomérant par évaporation du dissolvant, il est avantageux de verser la solution alcoolique chaude dans une grande quantité d'eau. L'éther forme alors des masses légères, blanches, ne se rétractant pas par la dessiccation. On peut opérer de même pour l'éther éthylique.

Cet éther, simplement cristallisé dans l'alcool, fond à 60°. Le point de fusion s'élève et se fixe à 62°, 5 par cristallisation dans l'éther ordinaire. Nafzger indique 60° pour le point de fusion. Cette indication est inexacte : elle correspond à un mélange de cérotate et de mélissate de méthyle.

La solubilité de cet éther dans les dissolvants est analogue à celle de l'acide libre.

Analyse élémentaire.

0^m.242 de matière ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}.701 \\ \text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}.288 \end{array} \right.$

Trouvé.		Calculé pour	
		$\text{C}^{25}\text{H}^{49}\text{O}^2\text{CH}^3$. $\text{C}^{26}\text{H}^{51}\text{O}^2\text{CH}^3$.	
C %	79,00	78,78	79,02
H %	13,22	13,13	13,17

Ether éthylique.

Cet éther a été obtenu par les mêmes procédés que l'éther méthylique. Son aspect nacré est moins prononcé que pour le précédent dont il se distingue encore par une plus grande solubilité dans l'éther ordinaire. Simplement cristallisé dans l'alcool, il fond à 58° - $58^{\circ},5$; après cristallisation dans l'éther, à $60^{\circ},5$. Nafzger indique 59° - 60° : l'inexactitude signalée précédemment se retrouve donc dans ce second éther.

Analyse élémentaire.

0^{gr},306 de matière ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 0^{\text{gr}},887 \\ \text{H}_2\text{O} = 0,364 \end{array} \right.$

Trouvé.	Calculé pour	
	$\text{C}^{25}\text{H}^{42}\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^2$. $\text{C}^{25}\text{H}^{41}\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^1$.	
C %.....	79,05	79,02 79,26
H %.....	13,21	13,17 13,20

Sels.

Les cérotates métalliques ont été décrits par Nafzger. Bien que l'acide employé par cet auteur fût mélangé d'acide mélissique, j'ai cru inutile de refaire cette étude, parce que les sels des deux acides des cires ont des propriétés très analogues. Je me suis contenté de préparer les sels de baryum, de magnésium et d'argent qui présentaient un intérêt particulier, soit pour la fixation du poids moléculaire, soit pour la préparation de cet acide à l'état de pureté.

1^o *Sel de baryum.* — Déjà décrit (p. 26).

2^o *Sel de magnésium.* — L'acide cérotique pur, en solution alcoolique bouillante à 1 pour 100, ne donne pas de précipité par addition d'acétate de magnésie. Pour

obtenir le précipité blanc de cérotate de magnésium, il faut laisser refroidir la solution jusqu'à 50° et, fait assez caractéristique, le sel ainsi séparé ne se redissout plus, quand on porte de nouveau la liqueur à l'ébullition.

L'acide cérotique contenant de l'acide méliissique donne immédiatement un précipité dans les mêmes conditions.

3° *Sel d'argent*. — Précipité blanc floconneux qu'on prépare en additionnant une solution alcoolique légèrement ammoniacale d'acide cérotique d'un léger excès d'azotate d'argent.

Ce sel desséché et finement pulvérisé est lavé à l'eau et à l'alcool bouillant jusqu'à disparition complète de l'excès d'azotate d'argent.

Dosages de l'argent.

Matière.	Argent.	Ag %.	Calculé pour	
			$C^{25}H^{42}AgO^2$.	$C^{26}H^{44}AgO^2$.
0 ^{gr} , 368	0,081	22,01	22,09	21,47

Le cérotate d'argent se colore légèrement pendant les lavages, qui sont d'ailleurs assez pénibles parce que le précipité est très volumineux. Pour contrôler les résultats précédents, j'ai fait bouillir, pendant quelques minutes, une certaine quantité de sel avec de l'acide nitrique très dilué.

Le résidu a été lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité, et à l'alcool bouillant tant que celui-ci a dissous quelque chose.

Matière.	Argent.	Ag %.
0 ^{gr} , 430	0,096	22,32

Ce résultat confirme le précédent.

II. — ACIDE MÉLISSIQUE.

Il présente le même aspect que l'acide cérotique, mais avec structure cristalline plus prononcée.

Il fond exactement à 90° (non corrigé). Il est assez facilement soluble dans l'alcool éthylique et dans la benzine bouillants, à peu près insoluble à froid. Quand il est pur, il est presque insoluble dans l'alcool méthylique chaud et dans l'éther; sa solubilité paraît inférieure à 1 pour 100. Nous avons vu qu'au contraire l'acide cérotique se dissolvait facilement dans ces deux liquides, ce qui nous explique pourquoi ils donnent de si bons résultats dans les séparations. On peut admettre sans exagération que, dans les conditions expérimentales que j'ai indiquées, la différence de solubilité est dans le rapport de 1 à 50. On ne rencontre pas de différence semblable avec l'alcool et la benzine, pour lesquels la variation de la solubilité des acides cérotique et mélistique paraît régulière, c'est-à-dire en rapport avec le poids moléculaire.

Analyse élémentaire.

0^{gr},344 d'acide mélistique ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 1^{\text{gr}},004, \\ \text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}},415. \end{array} \right.$

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ⁴⁰ O ² .
C %/0	79,59	79,64
H %/0	13,4	13,28

La description qui précède s'applique à l'acide mélistique obtenu par la méthode à la chaux potassée que j'ai exposée dans le troisième Chapitre. Lorsque ce corps a été préparé sans avoir subi cette action, il possède bien le même point de fusion ainsi que ses éthers, mais il présente avec le précédent deux différences d'ordre secon-

daire que je crois devoir signaler. Il donne à l'analyse une proportion un peu plus forte de charbon, et quand il est solidifié il n'a pas une structure cristalline aussi nette. Je ne connais pas encore la cause de ces légères divergences.

Éther méthylique.

Il a été obtenu par cristallisations fractionnées du mélange de cérotate et de mélissate de méthyle dans l'éther ordinaire. Il possède le même aspect fortement nacié que l'éther cérotique correspondant. Il fond à $74^{\circ}, 5$.

Éther éthylique.

Cet éther a été obtenu en partant de l'acide libre et en appliquant la méthode ordinaire. Son aspect est semblable à celui du cérotate d'éthyle. Sa solubilité est comparable à celle de l'acide libre, sauf pour l'éther ordinaire dans lequel il est plus soluble. Il fond à 73° .

CHAPITRE III.

ÉTHERS GLYCÉRIQUES.

Les acides cérotique et mélissique ont été toujours rencontrés dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaisons avec les alcools monoatomiques. Au contraire, les homologues inférieurs et principalement les acides des graisses existent le plus souvent combinés à la glycérine, c'est-à-dire à un alcool polyatomique. Au point de vue de l'état naturel, les acides des cires se distinguent donc des acides des graisses. Comme toutes mes expériences tendaient à démontrer l'analogie complète des acides cérotique et mélissique avec les acides des graisses, j'ai été amené à préparer les éthers glycériques des deux acides que j'étudiais, afin de voir si cette différence d'état

naturel était réellement d'ordre chimique, ou bien, ce qui paraissait plus probable, si elle était simplement la conséquence de conditions physiologiques différentes.

Pour que la démonstration fût complète, j'ai fait réagir directement les deux acides sur la glycérine, suivant la méthode synthétique appliquée par M. Berthelot aux homologues inférieurs et plus particulièrement aux arachides ⁽¹⁾.

Pour tous ces dérivés, j'ai opéré de même. Après avoir chauffé les deux corps en tubes scellés à une température et pendant un temps variables avec chaque éther, je débarrassais le produit obtenu de la glycérine en excès par lavage à l'eau et à l'alcool. Après l'avoir pulvérisé finement, je le mélangeais avec son poids de chaux éteinte et je chauffais le mélange pendant vingt minutes, à 100° pour l'acide cérotique (bain d'eau), à 106°-108° pour l'acide mélissique (bain salé). Bien que j'eusse vérifié à plusieurs reprises qu'à ces températures la combinaison entre les acides gras et la chaux éteinte se faisait facilement, même en l'absence d'éther, j'avais soin de pulvériser de nouveau le mélange et de le maintenir encore, pendant un quart d'heure, à la même température. L'extraction de l'éther glycérique mélangé aux sels de calcium était faite d'abord par l'éther bouillant; mais, comme ce liquide dissout assez péniblement les glycérides cérotique et mélissique, je la complétais par un ou deux traitements à la benzine cristallisable.

Le corps obtenu après cristallisation était soumis à une ébullition de quelques minutes avec de l'alcool éthylique à 95°, et la partie dissoute purifiée de nouveau par la chaux éteinte. L'emploi de toutes ces précautions diminuait un peu le rendement, mais il donnait toute certitude quant à la pureté des produits obtenus.

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVII, p. 355.

L'éther était enfin soumis à des cristallisations dans la benzine, jusqu'à ce que le point de fusion fût constant.

I. — GLYCÉRIDES CÉROTIQUES.

Monocérotine. — Cet éther a été obtenu en chauffant pendant dix heures, à 178° - 180° , 10^{gr} d'acide cérotique avec poids égal de glycérine pure. Après refroidissement, le contenu du tube s'est séparé en deux couches. D'un côté la glycérine avec ses caractères primitifs (transparence, viscosité, etc.), et, d'autre part, une masse surnageante, à peine jaunâtre, beaucoup plus élastique que l'acide employé.

Après traitement et purification à la chaux éteinte, l'éther brut obtenu fond à 75° , $5-77^{\circ}$. Par ébullition avec l'alcool et cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à $78^{\circ} \frac{3}{4}$.

La monocérotine est très légèrement soluble dans l'alcool bouillant, plus que la dicérotine. Plus soluble encore que la dicérotine dans l'éther bouillant, facilement soluble dans la benzine à chaud.

Elle cristallise de ce dissolvant en lamelles arrondies, formées d'aiguilles fines et longues, réunies en faisceaux serrés au milieu et divergents aux extrémités. Quand le produit est parfaitement pur, des faisceaux secondaires sont fixés aux deux bouts du faisceau central, constituant ainsi une arborescence très caractéristique.

Analyse élémentaire.

$0^{\text{gr}}, 298$ de matière ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}, 816, \\ \text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}, 337. \end{array} \right.$

		Calculé pour	
		$\text{C} \cdot \text{H} \begin{array}{l} \diagup (\text{OH})^2 \\ \diagdown \text{C}^{22} \text{H}^{42} \text{O}^2 \end{array}$	$\text{C} \cdot \text{H} \begin{array}{l} \diagup (\text{OH})^2 \\ \diagdown \text{C}^{26} \text{H}^{44} \text{O}^2 \end{array}$
Trouvé.			
C %	74,67	73,68	74,04
H %	12,57	12,28	12,32

La monocérotine paraît donc mélangée d'un peu de dicérotine.

La quantité de monocérotine obtenue dans l'opération précédente étant assez faible, j'ai préparé aussi ce corps en faisant réagir la monochlorhydrine sur le cérotate d'argent, c'est-à-dire par double décomposition.

Le cérotate d'argent a été obtenu en mélangeant des solutions alcooliques bouillantes d'acide cérotique additionnées d'ammoniaque et d'azotate d'argent en excès. Le précipité de cérotate d'argent, recueilli par filtration à chaud, a été lavé à l'eau bouillante, tant que la liqueur précipitait par l'acide chlorhydrique.

J'ai obtenu les meilleurs résultats en chauffant à 180°, pendant dix heures, 1^{gr},50 de monochlorhydrine avec 5^{gr} de sel d'argent. La masse colorée en brun a été lavée à l'alcool froid pour enlever la monochlorhydrine en excès altérée. Soumise ensuite à la purification par la chaux éteinte, elle m'a fourni une monocérotine identique à celle obtenue par l'action directe des deux corps.

Dicérotine. — Le deuxième éther a été préparé en chauffant à 220°, pendant six heures, 8^{gr} de glycérine pure avec 8^{gr} d'acide cérotique parfaitement pur, fondant à 77°, 5. Après refroidissement complet, le contenu du tube présente l'aspect et les caractères décrits pour la monocérotine.

On purifie et l'on extrait l'éther de la même manière.

Le produit obtenu par refroidissement des liqueurs fond à 79°, 5. Il est à peu près insoluble dans l'alcool bouillant.

Après une ébullition de quelques minutes, celui-ci n'abandonne par refroidissement que quelques flocons à peine appréciables. Le point de fusion ne s'élève pas au-dessus de $79^{\circ},5$ par de nouvelles cristallisations dans la benzine.

La dicérotine est peu soluble dans l'éther ordinaire, surtout à froid, facilement soluble dans la benzine chaude. Les cristaux obtenus avec ce dernier dissolvant ont un aspect arborescent. Ils sont formés d'aiguilles très nettes, souvent brisées, qui portent à leur tour d'autres aiguilles très nombreuses.

Analyse élémentaire.

0^{gr},293 de matière ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0^{\text{gr}},804, \\ \text{H}^2\text{O} = 0^{\text{gr}},336. \end{array} \right.$

	Trouvé.	Calculé pour	
		$\text{C}^3\text{H}^5 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{ } \diagdown \\ (\text{C}^{25}\text{H}^{49}\text{O}^2)^2 \end{array}$	$\text{C}^3\text{H}^5 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{ } \diagdown \\ (\text{C}^{26}\text{H}^{51}\text{O}^2)^2 \end{array}$
C %	77,75	77,56	77,83
H %	12,74	12,68	12,73

Tricérotine. — Pour préparer cet éther par la méthode de M. Berthelot, on a fait réagir, pendant dix heures, 25^{gr},50 d'acide cérotique sur 1^{gr},50 de dicérotine. Les deux corps avaient été finement pulvérisés afin de rendre le mélange intime.

Après double purification à la chaux éteinte et cristallisation dans la benzine, le produit fond à $76^{\circ},5-77^{\circ}$. Les cristaux sont moins nets que pour la mono et la dicérotine. Ils sont formés de lamelles arrondies et minces contenant des aiguilles très fines.

Analyse élémentaire.

0^{gr},277 de matière ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0^{\text{gr}},803, \\ \text{H}^2\text{O} = 0^{\text{gr}},322. \end{array} \right.$

	Trouvé.	Calculé pour	
		$C^8H^2 (C^{25}H^{49}O^2)^3$.	$C^3H^4 (C^{26}H^{51}O^2)^2$.
C %	79,06	79,06	79,28
H %	12,91	12,83	12,88

Un essai de préparation de ce corps par double décomposition, au moyen de la trichlorhydrine et du cérotate d'argent, ne m'a donné que de mauvais résultats. Les deux corps, chauffés pendant quatre heures à 130°-140°, n'ont pas réagi l'un sur l'autre.

Portés à 150°-160°, ils ont donné de l'acide cérotique mélangé d'un peu de glycéride monocérotique. Cette réaction secondaire paraît due à l'altération de la trichlorhydrine et à la mise en liberté d'acide chlorhydrique.

II. — GLYCÉRIDES MÉLISSIQUES.

Ces éthers ont été préparés comme les glycérides cérotiques. Mêmes proportions de glycérine et d'acide; mêmes températures. La purification et l'extraction ont été faites aussi de la même manière. Mais, comme l'acide mélissique paraissait se combiner péniblement à la chaux éteinte à la température de 100°, j'ai chauffé le ballon contenant le mélange finement pulvérisé dans l'eau salée (106°-108°).

A cette température, la purification a parfaitement réussi.

Monomélissine. — Même aspect et même solubilité que la *monocérotine*. Fond d'abord à 89°. Après lavage à l'alcool bouillant et cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 91°,5-92°.

Analyse élémentaire.

$$0^{\text{gr}},314 \text{ de matière ont donné } \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0^{\text{gr}},875, \\ \text{H}^2\text{O} = 0^{\text{gr}},358. \end{array} \right.$$

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagup (\text{OH})^2 \\ \diagdown \text{C}^{30}\text{H}^{50}\text{O}^2 \end{array}$
C %.....	75,99	75,3
H %.....	12,66	12,54

Dimélessine. — Tous les caractères de la dicérotine se retrouvent dans ce glycéride.

Fond d'abord à 90°; après lavage à l'alcool et cristallisation dans la benzine, à 93°.

Analyse élémentaire.

0^{gr},290 de matière ont donné $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0^{\text{gr}},835, \\ \text{H}^2\text{O} = 0^{\text{gr}},339. \end{array} \right.$

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown (\text{C}^{30}\text{H}^{50}\text{O}^2)^2 \end{array}$
C %.....	78,53	78,75
H %.....	12,98	12,91

Trimélessine. — La remarque que j'ai déjà faite pour la *tricérotine* s'applique à la trimélessine.

Ce corps a une structure cristalline moins prononcée que la mono et la dimélessine.

Fond à 89°.

Analyse élémentaire.

0^{gr},316 de matière ont fourni $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0^{\text{gr}},920. \\ \text{H}^2\text{O} = 0^{\text{gr}},372. \end{array} \right.$

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5 = (\text{C}^{30}\text{H}^{50}\text{O}^2)^3.$
C %.....	79,4	80,05
H %.....	13,08	13,05

Ainsi, les éthers glycériques des acides cérotique et

mélissique peuvent être obtenus de la même manière et aussi facilement que ceux des acides gras inférieurs et particulièrement des acides des graisses. Ils possèdent des propriétés analogues, et ce n'est pas par des raisons d'ordre chimique qu'on peut expliquer leur non-existence à l'état naturel.

CHAPITRE IV.

CHLORURES ACIDES. AMIDES. NITRILES.

I. — ACIDE CÉROTIQUE.

Chlorure de cérotyle. — Le chlorure acide a été préparé par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant réagir en proportions moléculaires le perchlorure de phosphore sur l'acide parfaitement desséché à la température du bain-marie.



En admettant provisoirement la formule $C^{20}H^{52}O^2$, on doit employer 208 de perchlorure pour 396 d'acide.

208^r d'acide cérotique parfaitement purs, desséchés avec soin et pulvérisés finement, sont placés avec 116^r de PCl^5 dans un ballon de 400^{cc}. Ce ballon est en communication, par un flacon intermédiaire, avec une trompe aspirante permettant de faire le vide. Tout l'appareil est desséché avec grand soin, et un tube contenant de la ponce sulfurique arrête l'humidité provenant de la trompe.

A froid, aucune réaction ne se produit, mais un léger échauffement suffit pour que l'acide chlorhydrique commence à se dégager. La réaction se continue alors d'elle-même. Au bout d'une demi-heure, elle commence à se ralentir et le ballon est porté à 100°. A cette température, la réaction se termine rapidement et l'oxychlorure de phosphore distille. Afin de débarrasser le produit d'un peu d'oxychlorure et surtout de perchlorure de phosphore

restant (ce produit ayant été employé en léger excès par rapport à la quantité théorique nécessaire), on porte pendant quelques minutes à la température de 150° – 160° , en substituant au bain d'eau un bain de limaille de fer. Le liquide est versé immédiatement dans un flacon sec, où il se solidifie en une masse onctueuse blanche.

Le chlorure de cérotyle fond à 47° .

Il fume abondamment à l'air humide et se décompose immédiatement, par action de l'eau bouillante, en acide cérotique, fondant à $77^{\circ},5$, et acide chlorhydrique.

Dosage du chlore. — Pour doser le chlore, on s'est contenté de chauffer à l'ébullition le chlorure acide avec de l'eau additionnée d'un excès d'ammoniaque aqueuse, pour éviter toute perte d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, la liqueur a été additionnée d'un léger excès d'acide azotique dilué et filtré. L'acide gras resté sur le filtre a été lavé avec soin, d'abord à l'eau froide, puis finalement à l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique libre contenu dans la liqueur filtrée a été ensuite précipité par le nitrate d'argent, suivant la méthode ordinaire :

	gr	Théorie pour	
		$C^{25}H^{49}O\ Cl.$	$C^{26}H^{51}O\ Cl.$
Matière.....	1,008	»	»
AgCl.....	0,332	»	»
Cl pour 100 ..	8,15	8,86	8,56

Amide cérotique. — Cette amide a été obtenue en faisant réagir le chlorure acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée, suivant la méthode appliquée par M. Krafft à l'acide stéarique (¹).

34^{gr} d'acide cérotique ont été transformés d'abord en chlorure acide par la méthode que je viens d'exposer,

(¹) KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1728.

mais en ayant soin de laisser dans le liquide l'oxychlorure de phosphore formé. On évite ainsi toute décomposition, même partielle, du chlorure acide, et la réaction sur l'ammoniaque est absolument complète. Le liquide chaud a été versé d'une certaine hauteur dans l'ammoniaque aqueuse (densité 0,890) en grand excès, qu'on agitait vivement sans interruption.

L'amide brute obtenue est une masse blanche, grenue, se divisant facilement dans l'eau froide, et qu'il est très facile de débarrasser de l'ammoniaque en excès par des lavages répétés à l'eau froide et finalement à l'eau bouillante. Elle fond à 106°. Pour la purifier, on s'est basé sur sa facile solubilité dans l'alcool bouillant et son insolubilité dans l'éther. La solution alcoolique chaude, additionnée d'un grand excès d'éther, fournit un précipité blanc, grenu, fondant après le deuxième traitement à 109°. De nouveaux traitements n'élèvent pas ce point de fusion.

La cérotamide est insoluble à froid dans les dissolvants organiques, facilement soluble à chaud dans l'alcool et la benzine, insoluble à chaud et à froid dans l'éther.

Elle cristallise par refroidissement des solutions alcoolique et benzénique en grains extrêmement petits, arrondis ou ovales, mamelonnés à la surface. Ces grains se déplacent dans le champ du microscope en roulant sur eux-mêmes. Ils sont formés d'aiguilles rayonnantes extrêmement nettes.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour	
		C ¹⁸ H ³³ AzO.	C ¹⁸ H ³³ AzO.
Matière	gr 0,999	»	»
Azote	0,0336	»	»
Az pour 100 ..	3,37	3,67	3,54

Nitrile cérotique. — Le nitrile stéarique bouillant à $274^{\circ},5$ dans le vide, il était facile de prévoir, par analogie, que la température d'ébullition du nitrile cérotique serait voisine de 330° . J'ai essayé cependant de préparer ce corps par distillation de l'amide cérotique sur la moitié de son poids d'anhydride phosphorique, suivant le procédé qui réussit parfaitement pour les amides des acides gras moins élevés dans la série; mais le résultat a été négatif. Au-dessus de 300° , la masse s'est colorée, s'est décomposée partiellement et aucune distillation ne s'est produite.

Pour préparer ce corps, j'ai déshydraté l'amide correspondante à une température plus basse en employant poids égal d'anhydride phosphorique. Pour séparer le nitrile formé, je me basais sur son insolubilité dans l'eau. La déshydratation se fait très rapidement dès la température de 150° ; mais, pour qu'elle soit absolument complète, il est nécessaire d'élever la température à 250° et de la maintenir pendant une heure. Après refroidissement complet, le mélange est lavé à l'eau froide et à l'eau bouillante pour séparer les composés oxygénés du phosphore. Le résidu desséché est repris par l'alcool et la solution filtrée à l'ébullition. La dissolution du nitrile est toujours incomplète; la partie insoluble est noire, visqueuse, et représente évidemment un produit d'altération.

La solution alcoolique est, au contraire, parfaitement incolore.

Il est très facile de vérifier que le nitrile préparé ne contient pas d'amide. Il suffit pour cela de verser la solution alcoolique dans l'éther ordinaire. L'amide est insoluble, le nitrile y est très soluble, même à froid. Cette vérification pourrait servir en même temps de séparation, si la déshydratation avait été incomplète.

Le cérotonitrile est blanc, floconneux, très léger. Il fond à 58° et cristallise de l'alcool en longues aiguilles très

fines, souvent recourbées et simulant alors des plaques dont elles dessineraient les bords. L'aspect de ces cristaux est absolument différent de celui des cristaux d'amide.

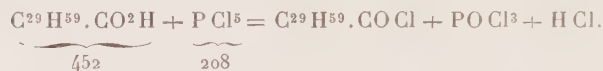
Le nitrile cérotique est très soluble dans tous les dissolvants organiques. Il se dissout facilement à *froid*, dans la benzine et l'éther ordinaire. Cette dissolution se produit même, quoique plus difficilement, avec l'éther de pétrole. C'est, de tous les dérivés de l'acide cérotique, celui dont la solubilité est la plus grande.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour	
		$C^{26}H^{42}Az.$	$C^{26}H^{51}Az.$
Matière.....	gr 0,625	»	»
Azote.....	0,0224	»	»
Az pour 100...	3,58	3,85	3,71

II. — ACIDE MÉLISSIQUE.

Chlorure acide. — Il a été obtenu par la même méthode que le chlorure cérotique, en se basant sur l'équation



J'ai fait réagir 3^{gr} de perchlorure de phosphore sur 6^{gr} d'acide desséché et pulvérisé grossièrement (à cause de la petite quantité de matière, j'ai employé un léger excès de chlorure).

L'appareil employé ici était identique à celui qui a été décrit pour le chlorure de cérotyle.

L'opération a été conduite de même. La seule particularité qui mérite d'être signalée, c'est que la réaction n'a commencé qu'à une température plus élevée, au moment où l'acide a commencé à fondre.

Le chlorure de mélistyle est un corps solide blanc, non cassant, fumant abondamment à l'air. L'eau le décompose facilement, mais à froid la décomposition est lente et superficielle, tandis qu'à l'ébullition, elle est complète et rapide. Il fond à 60°.

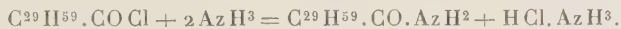
Dosage du chlore par la méthode indiquée pour le chlorure de cérotyle.

		Théorie pour C ³⁰ H ⁵⁹ O Cl.
Matière.....	gr 1,066	»
Ag Cl.....	0,314	»
Cl %.....	7,29	7,54

Amide. — Cette amide a été obtenue aussi par l'action du chlorure acide sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Cette amide devant servir en partie à préparer le nitrile par déshydratation, j'ai employé 25^{gr} d'acide mélistique que j'ai transformé d'abord en chlorure acide en faisant agir sur lui 14^{gr} de perchlore de phosphore à la température du bain-marie.

Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a eu cessé, j'ai versé goutte à goutte le liquide chaud dans de l'ammoniaque de densité 0,920.



Le produit brut obtenu fond à 110° et présente les caractères de l'amide cérotique. La purification a été faite par la méthode indiquée pour ce dernier corps. L'amide purifiée fond à 116°. Elle présente les caractères de solubilité et de cristallisation de l'amide cérotique.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour C ³⁰ H ⁵¹ Az O.
Matière.....	gr 0,602	»
Azote.....	0,0182	»
Az %.....	3,02	3,10

La méthode de Krafft s'applique donc parfaitement aux acides cérotique et mélissique. Les amides brutes obtenues sont presque pures et la purification a pour seul résultat d'élever le point de fusion de quelques degrés.

Nitrile. — Ce dérivé a été obtenu exactement par le même procédé que le nitrile cérotique, c'est-à-dire en chauffant l'amide pendant une heure avec la moitié de son poids d'anhydride phosphorique.

Le résidu lavé à l'eau, puis traité par l'alcool, m'a fourni une solution limpide, incolore du nitrile. La purification peut être faite par l'alcool et l'éther, comme pour le dérivé cérotique, mais il vaut mieux broyer les cristaux formés par refroidissement de l'alcool avec de la benzine froide. La purification est complète dès le premier traitement. En effet, le nitrile mélissique est très soluble à froid dans la benzine, tandis que l'amide y est insoluble. Le nitrile mélissique est un corps solide, blanc, fondant à 70°. Sa solubilité est comparable à celle du nitrile cérotique. Il cristallise de même.

Dosage de l'azote.

		Théorie pour $C^{22}H^{38}Az.$
Matière.....	^{gr} 0,648	»
Azote.....	0,0203	»
Az %.....	3,13	3,22

CHAPITRE V.

CARBURE SATURÉ DÉRIVÉ DE L'ACIDE CÉROTIQUE. DISCUSSION GÉNÉRALE.

Le poids moléculaire de l'acide cérotique est voisin de 400, et celui de l'acide mélissique égal à 452. La fixation, par les méthodes chimiques, de poids moléculaires aussi élevés, présente beaucoup de difficultés, car les écarts entre les nombres, correspondant à deux acides homologues

voisins, ne dépassent pas le plus souvent les erreurs d'expérience. On ne saurait donc, pour cette détermination, s'entourer de trop de précautions.

Pour l'acide mélissique, le problème était relativement facile à résoudre. En effet, j'avais montré que l'acide mélissique libre était identique avec l'acide mélissique obtenu en oxydant l'alcool myricique de la cire d'abeilles par la chaux potassée. En outre, en me basant sur les points de fusion des acides libres et des éthers méthylrique et éthyrique, j'étais arrivé à la même conclusion pour les acides mélissiques préparés en partant de la cire de Carnauba et de la cire de gomme laque. Toutes les difficultés se résument donc en cette question : la formule $C^{30}H^{60}O^2$, admise par les auteurs pour l'acide extrait de la cire de Carnauba, est-elle applicable à l'acide mélissique de la cire d'abeilles ? Les analyses de l'acide libre, des éthers et de nombreux dérivés me permettent d'y répondre affirmativement.

Pour l'acide cérotique, il était facile de prévoir que la formule $C^{27}H^{54}O^2$, admise par Brodie, serait trop élevée. En effet, puisque j'avais retiré du produit obtenu par ce savant une grande quantité d'acide homologue de formule $C^{30}H^{60}O^2$, il était évident que le deuxième acide défini existant dans ce mélange, le vrai acide cérotique, devait avoir un poids moléculaire plus faible que celui qu'on lui avait attribué. C'est ce que l'expérience a vérifié. Les nombres trouvés en analysant l'acide libre, les éthers, les sels de baryum et d'argent et huit dérivés, ne s'approchent nullement de ceux qu'on calcule au moyen de cette formule. Elle doit être définitivement rejetée. Il est moins facile de choisir entre les formules $C^{25}H^{50}O^2$ et $C^{26}H^{52}O^2$. Il est certain cependant que le plus grand nombre des dosages concordent mieux avec la première de ces formules qu'avec la seconde, et c'est afin d'apporter une nouvelle preuve en sa faveur que j'ai préparé le carbure saturé,

afin de le comparer à ceux que M. Krafft ⁽¹⁾ a obtenus en partant soit des acétones d'acides plus simples, tels que les acides laurique et myristique, soit des acides eux-mêmes et dont la composition est solidement établie.

Pour préparer le carbure saturé correspondant à l'acide cérotique, j'ai suivi la méthode de Krafft (*loc. cit.*) : action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge sur l'acide libre à 210°-240°.

Je partage 12^{gr} d'acide, parfaitement sec, dans quatre tubes et j'ajoute à chacun d'eux 12^{gr} d'acide iodhydrique de densité 1,7 et 1^{gr} de phosphore rouge. Ces tubes, scellés avec soin, sont maintenus à 225° pendant cinq heures. Après refroidissement complet, les tubes sont ouverts avec précaution et leur contenu est additionné de 1^{gr} de phosphore rouge, puis chauffé de nouveau pendant le même temps et à la même température. La matière obtenue, lavée à l'eau et à la potasse chaude, est pulvérisée et mélangée avec un excès de chaux éteinte. Le mélange est chauffé pendant une heure à la température du bain-marie, puis, après pulvérisation, soumis encore à la même action. Le carbure est extrait par plusieurs traitements à l'éther. Les solutions éthérées, débarrassées par filtration d'un faible précipité peu net, formé par refroidissement, fournissent le carbure par évaporation. Ce corps est parfaitement blanc et fond à 53°-53°, 5. De nouvelles cristallisations dans l'éther n'élèvent pas ce point de fusion au delà de 54°, même pour les premiers cristaux.

Facilement soluble à froid dans l'éther et la benzine, il paraît insoluble dans l'alcool, même bouillant. Il ne retient pas trace de matière minérale. Après fusion et solidification, il présente l'aspect de la paraffine.

La chaux éteinte a retenu un produit acide qui, mis en

⁽¹⁾ KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1687 et 1711.

liberté, fond à 95° et est nettement différent, par ses propriétés, de l'acide cérotique qui avait servi à l'expérience et qui fondait exactement à $77^{\circ}, 5$. Cet acide donne avec la potasse une solution très savonneuse. Je ne l'ai pas étudié particulièrement, mais sa formation vient confirmer la remarque que Krafft a faite pour les acides plus inférieurs : c'est que l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge produit en même temps que le carbure, un acide à point de fusion plus élevé que l'acide primitif.

L'étude des produits d'oxydation formés par les acides cérotique et mélistique, l'analogie entre leurs dérivés et ceux des acides des graisses (nous reviendrons plus loin sur cette analogie) nous permettant d'affirmer que ces deux acides font partie de la série des acides gras normaux, il est évident que le carbure saturé que j'ai décrit et dont la formule est $C^{25}H^{52}$ ou $C^{26}H^{54}$ pouvait être comparé aux carbures en C^nH^{2n+2} très élevés que Krafft avait obtenus. Ces corps sont (en ne citant que les plus rapprochés) :

Icosane.....	$C^{20}H^{42}$	fondant à :	$36,7^{\circ}$
Docosane.....	$C^{22}H^{46}$	»	$44,4$
Tricosane.....	$C^{23}H^{48}$	»	$47,7$
Tétracosane.....	$C^{24}H^{50}$	»	$51,1$
Heptacosane.....	$C^{27}H^{56}$	»	$59,5$

Si l'on compare ces différents carbures, on voit que le point de fusion s'élève régulièrement de 3° à peu près en passant d'un homologue à l'homologue supérieur. Or le carbure que j'ai obtenu fond à $53^{\circ}, 5-54^{\circ}$; la différence avec le point de fusion de $C^{24}H^{50}$ est au maximum de $2^{\circ}, 9$, c'est-à-dire égale au tiers de l'écart entre $C^{24}H^{50}$ et $C^{27}H^{56}$. Son point de fusion correspond donc exactement au point de fusion qu'aurait le carbure $C^{25}H^{52}$ de cette série.

Je pourrais ajouter encore que cet acide cérotique, avec sa formule $C^{25}H^{50}O^2$ et son point de fusion $77^{\circ}, 5$, rentre

très bien dans la loi de Baeyer ⁽¹⁾ sur les variations des points de fusion dans les séries organiques :

« Dans les séries homologues, de combinaisons possédant la même constitution, le point de fusion des termes à nombre impair d'atomes de carbone est, relativement, plus bas que dans les termes à nombre pair. »

Cette loi, appliquée aux acides gras, conduit au Tableau suivant :

Noms.	Formules.	Points de fusion des corps possédant un nombre d'atomes de carbone	
		Impair.	Pair.
Acide œnanthylque....	$C_7H^{14}O^2$	10,5	
» caprylique.....	$C^8H^{16}O^2$		16,5
» pélargonique....	$C^9H^{18}O^2$	12,5	
» caprique.....	$C^{10}H^{20}O^2$		30
» undécylque....	$C^{11}H^{22}O^2$	28,5	
» laurique.....	$C^{12}H^{24}O^2$		33,5
» tridécylque....	$C^{13}H^{26}O^2$	40,5	
» myristique.....	$C^{14}H^{28}O^2$		53,8
» pentadécylque..	$C^{15}H^{30}O^2$	51	
» palmitique.....	$C^{16}H^{32}O^2$		61
» margarique.....	$C^{17}H^{34}O^2$	59,9	
» stéarique.....	$C^{18}H^{36}O^2$		69,5
» nondécylque....	$C^{19}H^{38}O^2$	66,5	
» arachique.....	$C^{20}H^{40}O^2$		75
» médullique.....	$C^{21}H^{42}O^2$	72,5	
» béhénique.....	$C^{22}H^{44}O^2$		76,6
» lignocérique....	$C^{24}H^{48}O^2$		80,5
» hyénique.....	$C^{25}H^{50}O^2$	77,5	
» cérotique.....	»	77,5	
» mélissique.....	$C^{30}H^{60}O^2$		90

Bien avant Baeyer, M. E. Jungfleisch ⁽²⁾ avait signalé

⁽¹⁾ BAEYER, *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1286.

⁽²⁾ E. JUNGFLEISCH, Thèses de la Faculté des Sciences de Paris, p. 147 : 1868.

des variations analogues dans les points de fusion, en étudiant les dérivés de substitution de la benzine : « Les composés résultant du remplacement d'un nombre impair d'atomes d'hydrogène étant relativement beaucoup plus fusibles que ceux résultant du remplacement d'un nombre pair. »

Sans attacher trop d'importance à cette concordance, il est certain qu'elle vient confirmer encore la formule $C^{25}H^{50}O^2$ et c'est à elle que je m'arrêterai.

Mais je n'ai pas l'intention d'en rester là. Je pense que les places occupées par les acides cérotique et mélistique, dans la série des acides gras, ne seront fixées définitivement que lorsque, par des simplifications successives de la molécule, on aura transformé l'acide mélistique en acide cérotique et celui-ci en acide stéarique.

C'est en somme un travail analogue à celui qui a permis à M. Krafft (1) de décrire tous les acides compris entre les acides stéarique et nonylique, que je compte entreprendre. En raison des difficultés, de l'impossibilité même que l'on éprouve pour distiller dans le vide les corps de poids moléculaire aussi élevé, il est probable que la méthode de Krafft (oxydation des méthylcétones par le mélange chromique) ne sera pas applicable.

J'ai déjà quelques résultats qui me permettent d'espérer que je réussirai, en soumettant les acides alcools à l'action des oxydants.

L'étude des dérivés de substitution, qui forme la troisième Partie de ce Travail, vient confirmer les conclusions de ce Chapitre au sujet des formules des acides cérotique et mélistique.

(1) KRAFFT, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. XV, p. 1687.

TROISIÈME PARTIE.

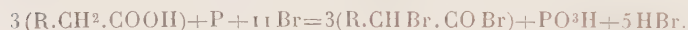
DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION.

CHAPITRE I.

DÉRIVÉS BROMÉS.

I. — ACIDE CÉROTIQUE.

A. *Acide monobromé*, $C^{23}H^{47}.CHBr.CO.OH$. — M. C. Hell (1) a préparé les dérivés monobromés des acides myristique, palmitique et stéarique, en faisant réagir sur ces acides le brome sec en présence du phosphore rouge. La réaction est complète à la température du bain-marie. Elle a lieu d'après l'équation suivante :



Cette équation, appliquée à l'acide cérotique, conduit aux proportions suivantes :

Acide.....	1146 (en admettant la formule $C^{23}H^{50}O^2$)
Phosphore..	31
Brome.....	880

La bromuration ayant porté sur 50^{gr} d'acide, j'ai employé 1^{gr},50 de phosphore rouge et 12^{cc},5 de brome sec.

L'acide est réduit en poudre fine. Le phosphore rouge,

(1) C. HELL et TWERDOMEDOFF, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXII, p. 1746.

C. HELL et JORDANOFF, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXIV, p. 938.

C. HELL et SADOWSKY, *Berichte der deutsch. ch. Ges.*, t. XXIV, p. 2390.

lavé à l'eau jusqu'à disparition de toute acidité, puis desséché à l'étuve, est soigneusement mélangé à l'acide gras. Enfin le brome est agité pendant plusieurs jours avec l'acide sulfurique pur.

L'appareil se compose d'un ballon de 2^{lit} sec, dans lequel on place le mélange d'acides gras et de phosphore. Ce ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant à large tube intérieur et d'une ampoule à robinet contenant le brome. Le tout est luté au plâtre. Le ballon, placé dans une grande capsule métallique contenant de l'eau, peut être porté à la température de 100°.

On fait d'abord couler goutte à goutte une partie du brome. Chaque goutte, en arrivant sur le mélange, produit une étincelle; aussi est-il nécessaire d'opérer lentement. Quand on a ainsi introduit un tiers du brome, on chauffe doucement. Le dégagement d'acide bromhydrique commence alors et se continue tout le temps de l'opération avec la plus grande régularité, au fur et à mesure que l'on ajoute le brome. Quand la totalité du réactif a été versée et que le contenu du ballon commence à se décolorer, ce qui indique que le brome est fixé entièrement par le phosphore, on porte la température du ballon à 100°, et l'on maintient cette température jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide bromhydrique. Cette précaution est importante, car l'acide non transformé est difficile à séparer de l'acide bromé. En opérant comme je viens de l'indiquer, la perte de brome est insignifiante.

Le liquide brun foncé obtenu est versé dans 3^{lit} d'eau froide, dans laquelle il se solidifie en une masse molle de couleur jaune orangé. Cette masse est lavée avec de l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute acidité. Pendant ces lavages, une assez grande quantité d'eau est absorbée et la consistance du produit devient très molle (beurre); sa couleur, jaune paille. Il cède beaucoup d'eau par expression dans du papier à filtrer. Pour séparer cette

eau, on fait une dissolution dans l'éther de pétrole bouillant, on décante la solution et on la filtre à chaud. Par refroidissement, l'acide cérotique bromé cristallise avec la plus grande facilité. On répète ces cristallisations dans l'éther de pétrole jusqu'à ce que le point de fusion ne varie plus. Six cristallisations sont nécessaires. Fusion, 65°-66°. Solidification, 62°-63°.

Les dosages du brome au moyen de la chaux vive m'ont donné les résultats suivants :

	Matière.	Bromure d'argent.	Brome pour 100.
Premier dosage	0 ^{gr} , 708	0 ^{gr} , 263	15,8
Deuxième dosage	0 ^{gr} , 773	0 ^{gr} , 290	15,96

Cet acide bromé est soluble à chaud dans les dissolvants ordinaires des substances à poids moléculaire très élevé. Avec l'alcool le précipité obtenu est gélatineux. Avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther ordinaire les résultats obtenus sont meilleurs. Les cristaux sont hémisphériques; la surface convexe est parsemée de fines aiguilles très brillantes, et la surface plane, en contact avec le verre, montre que ces petites masses, de la grosseur d'un petit pois, sont formées de belles aiguilles brillantes rayonnant autour d'un centre. Couleur blanche légèrement laiteuse.

Mais le dissolvant le plus avantageux est la benzine cristallisable. La solubilité étant assez grande, la cristallisation a lieu lentement par évaporation. Après trois cristallisations, les cristaux sont réunis en grandes masses mamelonnées, parfaitement blanches et très légères. Le point de fusion s'est élevé à 66°,5.

Dosage du brome.

	gr	Calculé pour	
		C ¹² H ¹⁰ BrO ² .	C ¹² H ¹⁰ BrO ² .
Matière	0,560	»	»
Bromure d'argent	0,215	»	»
Brome pour 100	16,33	17,35	16,84

Les nombres obtenus sont un peu faibles par rapport aux nombres théoriques calculés au moyen des deux formules indiquées. Cet écart est dû surtout à ce que l'acide cérotique, qui a servi à la préparation que je viens de décrire, résultait d'une première application de la méthode de séparation à l'alcool méthylique et n'était pas absolument exempt d'acide mélistique.

Les premiers résultats concernant ce produit de substitution bromé, le premier dérivé que j'ai préparé, ont été publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. VII, p. 111.

Action de la chaleur. — L'acide monobromé résiste mieux à l'action de la chaleur que les autres dérivés de l'acide cérotique. Jusqu'à 200°, la décomposition est nulle. Entre 200° et 220°, le produit se colore sans qu'il y ait un dégagement gazeux manifeste. Ce dégagement gazeux a lieu régulièrement entre 220° et 250°.

Éther éthylique de l'acide cérotique monobromé, $C^{23}H^{47}.CHBr.COOC^2H^5$. — 5^{gr} d'acide bromé, fondant à 66°, 5, ont été dissous à chaud dans 150^{cc} d'alcool éthylique à 95°, additionné de 7^{gr}, 50 d'acide sulfurique pur. Après 3 heures d'ébullition, l'éthérification est complète. Les cristaux, obtenus par refroidissement, sont débarrassés de l'excès d'acides par traitement à la chaux éteinte.

Le bromocérotate d'éthyle est plus soluble dans l'alcool que l'acide cérotique et son dérivé monobromé. Il cristallise très facilement de ce dissolvant en aiguilles très légères, feutrées, parfaitement blanches, occupant la totalité du liquide. Fusion 46°, 5. Ce point de fusion ne varie pas après cristallisation dans l'éther ordinaire.

B. *Acide bibromé,* $C^{25}H^{48}Br^2O^2$. — Les dérivés bibromés des acides gras ont été obtenus généralement par fixation de deux atomes de brome sur les acides monobasiques non saturés isologues. Je me suis demandé si la

méthode de M. C. Hell, qui conduit si facilement au dérivé monobromé, ne permettait pas le remplacement d'un deuxième atome d'hydrogène par un deuxième atome de brome.

Pour cela j'ai préparé d'abord de l'acide bromocérotique par la méthode précédente, en me servant cette fois d'acide cérotique absolument pur d'acide mélissique. Le produit obtenu fondait encore à $66^{\circ}, 5$.

Pour obtenir le dérivé bibromé, j'ai ajouté à 7^{gr} d'acide bromé fondu $0^{\text{gr}}, 25$ de phosphore rouge lavé et desséché et j'ai agité pendant le refroidissement afin de maintenir un contact intime entre les deux corps. Ce mélange a été additionné goutte à goutte de $7^{\text{gr}}, 50$ de brome sec. La proportion des réactifs employés ici est supérieure à celle indiquée par la théorie pour la transformation totale.

L'appareil avait été desséché avec grand soin et le ballon contenant le mélange était séparé de l'atmosphère par une éprouvette contenant de la soude caustique en morceaux. Aucune trace d'humidité ne pouvait donc arriver au contact des substances réagissantes. Le dégagement d'acide bromhydrique a été très net.

Après disparition complète du brome (12 heures) et refroidissement, le produit de la réaction est lavé à l'eau : la masse absorbe beaucoup d'eau, prend une consistance molle et une couleur jaunâtre.

Pour séparer cette eau, on reprend par la benzine et l'on filtre la solution à chaud. Par refroidissement, on obtient une belle cristallisation d'acide monobromé parfaitement blanc; mais cet acide fond maintenant à 67° . La partie moyenne de la cristallisation, soumise à cinq cristallisations dans la benzine, conserve ce point de fusion.

Dosage du brome.

	gr	Théorie pour	
		$C^{25}H^{49}BrO^2$.	$C^{26}H^{51}BrO^2$.
Matière	0,650	»	»
Bromure d'argent.	0,263	»	»
Brome pour 100...	17,22	17,35	16,84

Le chiffre obtenu concorde maintenant très bien avec la formule $C^{25}H^{49}BrO^2$.

Cet acide monobromé ayant subi une deuxième action fond à un demi-degré au-dessus de celui que j'ai déjà décrit. Peut-on en déduire que des traces d'acide gras avaient échappé à la première bromuration?

Les eaux mères benzéniques retiennent le dérivé bi-bromé, qu'on obtient facilement à l'état de pureté par des concentrations successives. Il forme une masse jaune rougeâtre assez consistante à la température ordinaire, fondant vers 30° . Sa solubilité dans la benzine est très grande, ce qui ne permet pas de l'obtenir à l'état cristallisé, mais rend la séparation avec l'acide monobromé très facile.

Dosage du brome.

	gr	Théorie pour	
		$C^{27}H^{55}Br^2O^2$.	$C^{28}H^{57}Br^2O^2$.
Matière	0,516	»	»
Bromure d'argent.	0,357	»	»
Brome pour 100...	29,4	29,63	28,88

Les nombres trouvés concordent parfaitement avec la formule $C^{25}H^{48}Br^2O^2$.

2° ACIDE MÉLISSIQUE.

A. *Dérivé monobromé* $C^{28}H^{57}.CHBr.CO^2H$. — Pour préparer ce corps, on a suivi la méthode décrite pour l'a-

cide bromocérotique, mais en changeant les proportions des substances réagissantes.

Acide mélistique fusible à 90°	20 ^{gr}
Phosphore rouge lavé et séché	0,45
Brome sec	12,60

Le produit obtenu est de couleur brune, il se solidifie par refroidissement. Versé dans l'eau froide, il se prend en une masse solide, cassante, de couleur brun chocolat. Pendant les lavages à l'eau bouillante, la masse absorbe moins d'eau que l'acide bromocérotique. On la dissout dans la benzine chaude, que l'on filtre, après décantation, dans un entonnoir chauffé à la vapeur. Par refroidissement, l'acide bromomélissique se dépose en petits grains brillants formés d'aiguilles rayonnantes. L'aspect de ces cristaux est semblable à celui de l'acide bromocérotique. La grosseur seule diffère, ceux de l'acide bromomélissique étant plus petits. Cette différence de grosseur est due simplement à ce que la solubilité de l'acide bromomélissique dans la benzine est trop faible pour qu'on puisse le faire cristalliser par évaporation.

Dès la première cristallisation, l'acide bromé fond à 79°, 5. Quatre cristallisations dans la benzine ne changent pas ce point de fusion. Il en est de même pour l'éther.

Dosage du brome.

		Théorie pour C ¹² H ¹⁰ BrO ₂
Matière	0,6685 ^{gr}	»
Bromure d'argent	0,232	»
Brome pour 100	14,76	15,06

Dans une première opération, j'avais obtenu un acide bromomélissique fondant à 76°-77°. Ce résultat préliminaire a été publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3^e série, t. VII, p. 83.

Les dosages de brome m'ont montré depuis que ce produit contenait encore de l'acide mélistique non transformé.

Éther éthylique de l'acide mélistique monobromé $C^{28}H^{57}CHBr.COOC^2H^5$. *Préparation.* — On chauffe pendant trois heures 1^{er} d'acide fondant à $79^{\circ},5$ avec 100^{cc} d'alcool absolu additionné de 5^{er} d'acide sulfurique pur.

Après refroidissement complet, on reçoit l'éther sur un filtre et l'on essore. Puis on redissout dans 100^{cc} d'alcool absolu; on ajoute un peu de chaux éteinte et, après un quart d'heure d'ébullition, on filtre la solution bouillante.

L'éther cristallisé par refroidissement se présente en aiguilles très légères, très longues, indépendantes les unes des autres, fondant à 65° .

B. *Dérivé bibromé* $C^{30}H^{58}Br^2O^2$. — Pour le préparer, j'ai soumis à une nouvelle bromuration l'acide mélistique incomplètement transformé que je viens de signaler. Les proportions de brome et de phosphore employées étaient les mêmes que dans l'opération précédente. On a chauffé à 100° jusqu'à cessation du dégagement d'acide bromhydrique. Tout le brome a réagi. Le produit, lavé à l'eau et cristallisé dans la benzine, m'a fourni une cristallisation d'acide monobromé avec ses caractères ordinaires. L'eau mère benzénique retenait le dérivé plus bromé très soluble dans le dissolvant. Cette solubilité est telle qu'il suffit d'ajouter trois ou quatre fois son poids de benzine pour avoir une dissolution complète.

Par évaporation complète du dissolvant, j'ai obtenu une masse jaunâtre, assez dure, non cassante, très soluble dans les dissolvants, fondant à 47° .

Dosage du brome.

		Théorie pour $C_7H_7Br_2O$
Matière	0,368	1
Bromure d'argent...	0,216	
Brome pour 100....	24,98	26,2

Il est très facile de séparer l'acide bibromé de l'acide monobromé. Au contraire, il m'a été impossible de séparer l'acide mélistique non transformé de l'acide monobromé. Ceci montre qu'il est indispensable de chauffer le mélange d'acide, de phosphore et de brome jusqu'à cessation complète de dégagement d'acide bromhydrique afin de transformer la totalité de l'acide gras en acide bromé.

Conclusions. — 1° La méthode de C. Hell s'applique parfaitement aux acides cérotique et mélistique; mais, étant données les difficultés que l'on éprouve pour séparer les acides non transformés, il est nécessaire de continuer l'action jusqu'à cessation *complète* de dégagement d'acide bromhydrique. Il n'est même pas inutile de soumettre le produit obtenu à une nouvelle bromuration peu prolongée; la petite quantité de dérivé bibromé, formé dans cette seconde action, étant très facile à séparer de la masse totale.

2° Elle m'a permis aussi de préparer les dérivés de substitution bibromés. Le remplacement du deuxième atome d'hydrogène a lieu plus péniblement que pour le premier, et la transformation n'est que partielle à la température du bain-marie. Ces corps bibromés avaient été obtenus jusqu'ici par addition, en partant des acides incomplets correspondants, sauf cependant pour certains termes très inférieurs de la série.

CHAPITRE II.

ACIDES ALCOOLS ET ACIDES AMINES.

1° ACIDE OXYCÉROTIQUE $C^{23}H^{47}.CHOH.CO^2H$.

Cet acide alcool a été préparé par deux méthodes différentes :

A. Par l'acide bromocérotique et la soude alcoolique



On prend 6^{gr} d'acide bromé qu'on dissout dans 300^{cc} d'alcool à 95°. La solution est additionnée de soude caustique en excès.

La solution alcoolique transparente est maintenue pendant trente heures à la température d'ébullition. A ce moment, la transformation de l'acide bromé en acide alcool est à peu près complète.

La liqueur restée transparente abandonne, par refroidissement, un précipité blanc qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'alcool. C'est de l'oxycérotate de sodium qui, essoré et desséché, est décomposé ensuite par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. L'acide alcool, mis en liberté, absorbe de l'eau comme l'acide bromé correspondant. Il se présente alors sous l'aspect d'une masse molle, pâteuse, opaque même à 100°, qu'on lave avec soin, afin de la débarrasser de l'acide sulfurique qui a servi à la décomposition.

Pour séparer l'eau qu'elle retient, on la traite par l'éther de pétrole et cette solution, filtrée à chaud, abandonne, par refroidissement, des cristaux fondant à 76°-77°. Par cristallisation dans l'éther de pétrole et finalement dans l'alcool, on obtient un produit parfaitement blanc, dont le point de fusion s'est élevé à 86°,5 ; absolument exempt de brome. Très soluble dans l'alcool chaud, d'où

il se précipite, par refroidissement, en flocons à contours nets. A un fort grossissement, ces flocons se montrent formés de fines aiguilles rayonnantes.

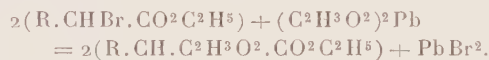
Bien que l'éther de pétrole et l'alcool permettent de purifier l'acide oxycérotique, il est préférable, ainsi que je l'ai reconnu dans une deuxième opération, portant sur 15^{gr} d'acide bromé, de se servir de la benzine cristallisable. Dès la première cristallisation, on obtient l'acide alcool pur. L'acide cérotique monobromé est, en effet, facilement soluble à froid dans ce dissolvant, tandis que l'acide oxycérotique se précipite par refroidissement, même quand la solution est étendue, en lamelles formées d'aiguilles microscopiques.

Dans cette action de la soude alcoolique sur l'acide bromé, il ne s'est pas formé de composé incomplètement saturé.

B. Par action de l'acétate de plomb sur le bromocérotate d'éthyle et saponification de l'acétocérotate d'éthyle formé.

a. Préparation du bromocérotate d'éthyle. — Pour obtenir cet éther, j'ai suivi la méthode décrite (p. 77), puis ce corps a été soumis à l'action de l'acétate de plomb en solution alcoolique.

b. Transformation en acétocérotate d'éthyle

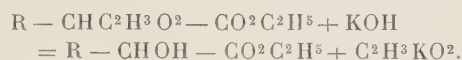


L'éther bromocérotique est dissous dans 200^{cc} d'alcool et la dissolution additionnée de 5^{gr} d'acétate de plomb en solution alcoolique. Le mélange est d'abord parfaitement limpide, mais, après trois heures d'ébullition, il se forme, sur les parois du ballon, un dépôt finement granulé, de bromure de plomb pur. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que ce dépôt n'augmente plus; en tout dix heures.

Par refroidissement de l'alcool filtré, l'acétocérotate

d'éthyle se précipite en petites écailles légères, blanches. Par lavages à l'alcool et cristallisation dans l'éther, on le débarrasse de l'excès d'acétate de plomb. Point de fusion 57° - 58° .

c. Saponification de l'éther acétique de l'acide oxycérotique



L'acétocérotate d'éthyle est dissous dans 200^{cc} d'alcool chaud, contenant 5^{gr} de potasse pure. On fait bouillir une demi-heure et on laisse refroidir.

Le précipité qui se forme est blanc et se dépose facilement au fond du liquide. Après m'être assuré que la saponification était complète, j'ai recueilli le sel de potasse sur un filtre et je l'ai fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Il est en petites masses formées de lamelles à bords irréguliers et à structure cristalline.

Ce sel de potasse se gonfle d'abord considérablement en présence de l'eau bouillante, dans laquelle il se dissout ensuite, en donnant un liquide transparent, très visqueux. On le décompose par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. L'acide oxycérotique, séparé à froid, se présente sous l'aspect d'une gelée épaisse, qui, par échauffement de la liqueur, se rétracte peu à peu en une masse blanche, opaque, ne fondant pas entièrement dans l'eau à 100° . Comme pour l'acide bromocérotique, elle retient une grande quantité d'eau, qu'on sépare par une dissolution dans l'éther.

Le produit brut cristallisé fond à $79^{\circ}, 5$. On le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole, dans l'alcool et finalement dans la benzine. Point de fusion $86^{\circ}, 5$.

C'est de l'acide oxycérotique identique avec celui que j'avais obtenu précédemment par l'action des alcalis caustiques en solution alcoolique.

Analyse élémentaire.

Matière..... 0^{gr}, 247 } $\begin{cases} \text{CO}^2 = 0^{\text{gr}}, 683, \\ \text{H}^2\text{O} = 0^{\text{gr}}, 2835. \end{cases}$

		Calculé pour	
		$\text{C}^{25}\text{H}^{50}\text{O}^1$.	$\text{C}^{26}\text{H}^{52}\text{O}^1$.
C $\frac{0}{0}$	75,41	75,40	75,73
H $\frac{0}{0}$	12,75	12,56	12,62

Sels. — Le sel de potassium vient d'être décrit. Les sels de baryum et de magnésium ont été obtenus en additionnant la solution alcoolique du sel de potassium d'acétate de baryum ou de magnésium.

Ce sont des précipités blancs floconneux se formant immédiatement dans la liqueur bouillante.

Action de la chaleur sur l'acide oxycérotique. — L'acide oxycérotique commence à se décomposer à la température de 150°, en donnant un corps gazeux, dont le dégagement devient régulier et rapide entre 170° et 180°. Le résidu de cette action est incolore et ne représente nullement un produit d'altération. Afin de reconnaître si le corps gazeux formé était de l'eau ou de l'acide carbonique, j'ai fait les expériences suivantes :

0^{gr}, 970 d'acide oxycérotique ont été chauffés dans un large tube à essai parfaitement sec, communiquant avec les tubes à absorption d'eau et d'acide carbonique qu'on emploie dans l'analyse élémentaire. Le tube à essai est chauffé dans un bain d'huile et l'on maintient, dans l'intérieur de l'appareil, une dépression de 10^{cm} d'eau, grâce à une trompe aspirante et à un tube en T.

Les premières bulles gazeuses indiquant un commencement de décomposition se sont formées à 150°, mais leur dégagement ne s'est régularisé qu'entre 170° et 180°. J'ai finalement porté la température à 200° et maintenu celle-ci jusqu'à cessation complète de la réaction. Après refroi-

dissement complet, j'ai fait passer dans l'appareil un courant d'air sec et pur d'acide carbonique, afin de recueillir tout le composé gazeux formé. L'augmentation de poids des tubes à potasse n'a été que de 3^{mg}, ce qui est négligeable, tandis que pour le tube à ponce sulfurique, elle a été de 22^{mg}. Le corps formé est donc de l'eau. En admettant la formule $C^{25}H^{50}O^3$, la quantité recueillie correspond exactement à 1 molécule d'eau pour 2 molécules d'acide.

Le résidu de l'opération est incolore, très cassant et facile à pulvériser. Il fond à 76°-77°. Il est plus facilement soluble dans l'éther et la benzine, même à froid, que l'acide alcool correspondant. Le point de fusion ne varie pas après cristallisation dans l'éther. La petite quantité de matière restée dans les eaux mères fond à 75°. Ce résidu paraît donc homogène. Il ne fixe pas le brome en solution étherée. Déjà vitreux et très cassant avant toute cristallisation, il le devient plus encore après cristallisation dans l'éther.

Il ne se dissout pas immédiatement dans une solution aqueuse étendue de potasse, mais, après une demi-heure d'ébullition, la dissolution est complète. La solution froide, additionnée d'acide sulfurique au $\frac{4}{10}$, abandonne un précipité gélatineux semblable à de la silice séparée en solution étendue. Ce précipité s'agglomère par l'ébullition du liquide et donne une masse molle, blanche et opaque qui, dissoute dans la benzine chaude, fond à 86° et a l'aspect un peu gras et la consistance non cassante de l'acide oxycérotique. Il y a donc eu fixation d'eau pendant l'ébullition avec la potasse.

Ainsi l'action de la chaleur sur l'acide oxycérotique a donné naissance à un anhydride qui n'est pas un acide incomplet. La consistance cassante, le point de fusion élevé, la non-fixation de brome, la dissolution pénible dans la potasse l'indiquent nettement. La perte d'eau

paraît donc avoir eu lieu entre les fonctions acide et alcool.

En raison de la stabilité de l'acide au-dessous de 150° et même de 170°, et d'un autre côté, en raison de sa décomposition régulière à cette température, je pense que la fonction alcool est en position α par rapport à la fonction acide, et comme la perte d'eau n'est que d'une molécule pour deux molécules d'acide, je crois aussi à la formation d'un corps de constitution analogue à celle de l'acide dilactique.

En étudiant les acides cyanés et bibasiques, nous rencontrerons de nouveaux faits confirmant cette opinion que les substitutions étudiées ont lieu dans le voisinage immédiat de la fonction acide.

2° ACIDE AMINE CÉROTIQUE : $C^{23}H^{47}.CH.AzH^2.CO^2H$.

Ce dérivé de l'acide cérotique a été préparé en faisant réagir l'ammoniaque en solution alcoolique sur l'acide bromocérotique pur, suivant le procédé appliqué par MM. C. Hell et Sadomsky (*loc. cit.*) à l'acide bromostéarique.



Pour réaliser cette réaction, on a chauffé 5^{gr} d'acide monobromé avec 60^{cc} de solution alcoolique ammoniacale (contenant 6^{gr} d'ammoniaque) en tubes scellés, à 140°, pendant douze heures. Après refroidissement, le contenu du tube se présente en petites masses arrondies, formées d'aiguilles rayonnant autour d'un point. Le diamètre de ces masses cristallines atteint 1^{cm} et leur aspect est des plus réguliers.

On débarrasse le corps formé d'alcool et d'ammoniaque en excès, par évaporation prolongée au bain-marie. On le lave ensuite à l'eau pour enlever le bromure d'ammo-

nium, puis à l'alcool et à l'éther bouillants. Ces dissolvants débarrassent l'acide amine insoluble d'une petite quantité d'acide oxycérotique formé par suite d'une réaction secondaire.

Le résidu pulvérulent fond à 215° en se décomposant, mais la fusion paraît précéder la décomposition.

L'acide amine cérotique est une poudre blanche, cristalline, insoluble ou très peu soluble, même à l'ébullition, dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther acétique, l'alcool amylique, le chloroforme, soluble dans la potasse alcoolique.

L'acide acétique fort est son seul dissolvant, mais seulement dans le voisinage de l'ébullition. A froid, la solubilité est presque nulle. Les cristaux, déposés par refroidissement, sont terminés en pointe et agglomérés en amas arrondis.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Calculé pour	
		$C^{28}H^{57}AzO^2$.	$C^{28}H^{57}AzO^3$.
Matière....	gr 0,622	»	»
Azote.....	0,0196	»	»
Az %.....	3,15	3,52	3,40

3° ACIDE OXYMÉLISSIQUE : $C^{28}H^{57}.CHOH.CO^2H$.

Préparation. — Par action de la potasse alcoolique sur l'acide bromomélissique.



Acide mélissique bromé fusible à $79^{\circ},5$.	5 ^{gr}
Dissous dans l'alcool à 93°	500 ^{cc}
Additionné de potasse pure.....	10 ^{gr}

Après vingt heures d'ébullition, la transformation n'était pas complète. La matière retenait encore du brome, mais,

M.

après trente heures, l'acide bromé était à peu près entièrement transformé en acide alcool.

On a alors évaporé l'alcool éthylique et décomposé le sel de potassium de l'acide oxymélissique par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$. L'acide séparé a été lavé à deux reprises à l'eau bouillante. Pendant ces lavages, il y a eu absorption d'eau, de sorte que la matière est restée blanche, opaque, même à la température de 100° , caractère commun à l'acide oxycérotique. La matière cassante cédant de l'eau à la pression est dissoute dans 400^{cc} de benzine cristallisable bouillante. La solution benzénique qui surnage l'eau est décantée et filtrée à chaud. Il se forme par refroidissement un précipité floconneux blanc, qui fond à 82° .

2^e cristallisation dans la benzine... Fus. = 84° - 85°
 3^e » » » .. » = 84° - 85°

Au microscope, cet acide cristallisé dans la benzine se présente en aiguilles très fines, très légères, groupées en amas.

Le point de fusion ne variant plus par cristallisation dans la benzine, je remplace ce dissolvant par l'éther ordinaire.

1^{re} cristallisation dans l'éther..... Fus. = 96° - 97°
 2^e » » » = $97^{\circ},5$

Le point de fusion est maintenant constant; à $96^{\circ},5$, il n'y a pas trace de fusion.

La benzine donne de moins bons résultats pour la purification de l'acide oxymélissique que pour le dérivé correspondant de l'acide cérotique, parce que l'acide bromomélissique est peu soluble dans la benzine froide.

La différence entre les points de fusion des acides mélissique et oxymélissique est presque égale à celle des acides cérotique et oxycérotique.

Analyse élémentaire.

Matière..... 0^{gr},295 } $\begin{cases} \text{CO}^2 = 0,829, \\ \text{H}^2\text{O} = 0,341. \end{cases}$

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{30}\text{H}^{60}\text{O}^2$.
C %.....	76,64	76,92
H %.....	12,83	12,82

Action de la chaleur. — L'acide oxymélissique commence à se décomposer à 170°. Entre 190° et 200°, la décomposition est assez rapide. Il y a perte d'eau comme pour l'acide oxycérotique, et le corps formé paraît avoir une composition analogue.

IV. — ACIDE AMINE MÉLISSIQUE $\text{C}^{28}\text{H}^{57}.\text{CH}.\text{AzH}^2.\text{COOH}$.

D'une manière générale, les dérivés de l'acide mélissique se préparent comme ceux de l'acide cérotique, et les propriétés physiques des corps ainsi obtenus présentent des relations constantes, pouvant le plus souvent être prévues à l'avance, avec ceux de la série inférieure.

Il en est de même pour l'acide amine mélissique. Sa préparation est calquée sur celle de l'acide amine cérotique. On a chauffé à 135°, pendant douze heures, 5^{gr}1 d'acide mélissique monobromé avec 60^{cc} de solution alcoolique ammoniacale contenant 6^{gr} d'ammoniaque, c'est-à-dire un grand excès. Après refroidissement, la presque totalité du liquide est envahie par une masse cristalline qui, sur les parois du tube scellé, se présente en petits amas arrondis formés de longues aiguilles divergentes et arborescentes.

Après évaporation à siccité au bain-marie, on lave à plusieurs reprises le résidu à l'eau bouillante, pour en-

lever le bromure d'ammonium formé d'après la réaction



On termine par plusieurs lavages à l'alcool bouillant et à l'éther ordinaire, pour enlever une petite quantité d'acide oxymélissique qui le souille. Le résidu insoluble dans ces dissolvants est de l'acide amine mélissique, qui se présente en une poudre blanche fondant à 205° en se décomposant.

Insoluble dans les dissolvants organiques, comme l'acide amine cérotique, et soluble dans l'acide acétique cristallisable, mais seulement dans le voisinage de l'ébullition de ce liquide.

Il est soluble aussi dans la potasse aqueuse et dans la potasse alcoolique.

Les cristaux obtenus par cristallisation dans l'acide acétique bouillant ressemblent à ceux de l'amine cérotique, sauf qu'ils ne sont pas groupés en amas ; c'est là un fait général pour les dérivés de l'acide mélissique.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour $C^{30}H^{61}AzO^2$.
Matière.....	gr 0,954	»
Azote.....	0,0273	»
Az pour 100.....	2,86	2,99

Dans la préparation des amines acides, il s'est formé une certaine quantité d'acide alcool correspondant. J'attribue cette réaction secondaire à ce que la solution ammoniacale avait été obtenue en faisant dissoudre de l'ammoniaque, dégagé d'une solution aqueuse chauffée doucement, dans l'alcool à 94°. Cette solution contenait, par suite, une certaine quantité d'eau qui, à cette haute température, a produit une saponification partielle. On

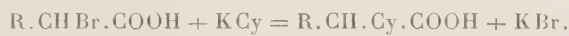
pourrait, sans doute, éviter cet inconvénient en dissolvant de l'ammoniaque gazeuse sèche dans l'alcool absolu. En réalité, l'inconvénient que je viens de signaler est peu grave, car cet acide-alcool est facilement enlevé par des traitements à l'alcool et à l'éther bouillants. Le rendement est seulement diminué.

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS CYANÉ, AMIDÉ ET BIBASIQUE DE L'ACIDE CÉROTIQUE.



Pour préparer ce corps, on a fait réagir le cyanure de potassium sur l'éther éthylique de l'acide cérotique monobromé, suivant la méthode appliquée par MM. C. Hell et G. Sadomsky à l'acide bromostéarique ⁽¹⁾



20^{gr} d'acide cérotique monobromé pur sont dissous dans 1 litre d'alcool additionné de 50^{gr} d'acide sulfurique. Après trois heures d'ébullition, l'éther obtenu est purifié par cristallisation et traitement à la chaux éteinte suivant la méthode ordinaire.

Le bromocérotate d'éthyle, dissous de nouveau dans 1 litre d'alcool à 95°, est additionné de 10^{gr} de cyanure de potassium finement pulvérisé. La réaction ayant lieu à molécules égales, le sel réagissant se trouve ainsi en notable excès. C. Hell et G. Sadomsky avaient dissous préalablement le sel de potassium dans une petite quantité d'eau et mélangé cette solution aqueuse à la solution alcoolique de l'éther de l'acide bromé. Le mélange était ainsi

(¹) C. HELL et G. SADOWSKY, *Berichte der d. ch. Gesellsch.*, p. 2778; 1891.

intime et la réaction rapide. Bien que la solubilité du cyanure de potassium dans l'alcool fort soit faible, j'ai préféré supprimer l'eau afin d'éviter la coloration intense de la liqueur qu'avaient obtenue les auteurs précédents. D'ailleurs, en raison de la grande quantité d'alcool employé, le sel est presque complètement dissous après quelques minutes d'ébullition.

La solution alcoolique est chauffée au bain-marie dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Des prises d'essai, faites toutes les dix heures, m'ont permis de suivre la double décomposition, qui n'est complète qu'après quarante heures. La coloration du liquide est alors jaune paille, la réaction alcaline. Par refroidissement, ce liquide abandonne un précipité dense, grenu, absolument blanc de cyanocérotate de potassium. La solution alcoolique filtrée à froid abandonne, par concentration et refroidissement, une nouvelle quantité de sel aussi pur que le premier. Ce sel ne cède rien à l'éther ordinaire, ce qui montre que, pendant l'ébullition, la saponification de l'éther éthylique est complète, en même temps que le brome est remplacé par du cyanogène.

Ce sel de potassium se dissout complètement dans l'eau bouillante, donnant une solution incolore, très visqueuse, légèrement opalescente. Additionnée à froid d'acide sulfurique au $\frac{4}{10}$, elle fournit immédiatement un précipité presque transparent d'acide cyanocérotique, qui absorbe une grande quantité d'eau et devient opaque, dès qu'on porte le liquide aqueux à l'ébullition. Cette propriété est commune à tous les dérivés de substitution de l'acide cérotique et rend leur lavage très long et très pénible.

L'acide cyanocérotique, entièrement débarrassé d'acide en excès et séparé par traitement à l'alcool étheré, fond à 81° - 82° . Par cristallisation dans la benzine, le point de fusion s'élève à 86° , sans que ce point puisse être dépassé, mais avec l'éther ordinaire on a pu atteindre 88° .

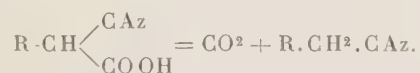
Les cristaux obtenus avec la benzine ont une apparence caractéristique. La surface du liquide se recouvre d'un voile épais, supportant de gros amas d'une blancheur parfaite, formés de petites masses arrondies, mamelonnées, qui, au microscope, à un fort grossissement, se montrent composées de très fines aiguilles.

Dosage de l'azote par la chaux sodée.

		Théorie pour	
		$C^{25}H^{33}CyO^2$	$C^{26}H^{34}CyO^2$
Matière.....	gr 1,270	»	»
Azote.....	0,0364	»	»
Az pour 100.	2,87	3,44	3,32

Ce résultat est faible. La cause en est peut-être dans la présence d'un peu d'acide oxycérotique résultant de l'action de l'alcali contenu toujours en petite quantité dans le cyanure de potassium même pur. Le fait qu'à la fin de l'opération l'éther primitif avait été transformé en sel de potassium vient confirmer cette supposition.

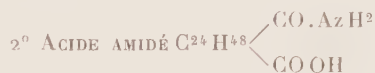
Action de la chaleur sur l'acide cyanocérotique; production de cérotonitrile



L'acide cyanocérotique se décompose sous l'influence de la chaleur. L'action commence à 170°; à 180°-190°, elle est très régulière et très rapide. En opérant sur 2^{gr} de matière, le dégagement de CO² cesse au bout d'une heure. La température est portée finalement à 225°. Le résidu obtenu fond, après cristallisation dans l'alcool étheré, à 70°. Il est constitué par un mélange de cérotonitrile fondant à 58°-59°, identique avec le nitrile obtenu par déshydratation de la cérotamide, et d'acide cyanocérotique non décomposé.

La séparation de ces deux corps s'est faite très facilement par traitement à la benzine à froid. Le nitrile se dissout, tandis que l'acide cyané est insoluble. Ce dernier, chauffé encore à 225°, m'a fourni une nouvelle quantité de nitrile.

Conclusion. — L'acide cyanocérotique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en acide carbonique et en cérotonitrile identique à celui que donne la déshydratation de l'amide. La décomposition n'est pas complète, même quand tout dégagement de gaz a cessé, la partie décomposée protégeant l'acide cyané contre toute décomposition ultérieure.

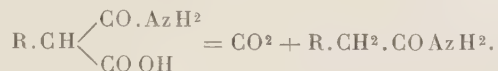


L'hydratation complète de l'acide cyanocérotique conduit à l'acide bibasique. Afin d'obtenir l'acide amidé intermédiaire entre les deux corps précédents, j'ai dissous l'acide cyané obtenu dans un litre et demi d'alcool, dans lequel j'ai ajouté 15^{gr} de potasse caustique.

Le liquide est soumis à l'ébullition en réfrigérant ascendant pendant 12 heures. L'alcool évaporé laisse un résidu qui se dissout dans l'eau bouillante en donnant une solution fortement visqueuse, d'où l'on sépare l'acide organique par addition d'un acide minéral étendu. Après l'avoir lavé à l'eau, on le dissout dans l'alcool chaud. La dissolution alcoolique, versée dans l'éther ordinaire, donne immédiatement un précipité grenu d'acide amidé. La faible solubilité de ce corps dans l'éther permet une purification rapide. Pur, il se décompose avant de fondre. Facilement soluble dans l'alcool chaud, en donnant par refroidissement un précipité gélatineux. Sa solubilité dans la benzine chaude est aussi grande, avec cet avantage que par refroidissement on obtient de très belles aiguilles groupées en faisceaux divergeant d'un même point. Avec un mé-

lange d'alcool (1 partie) et d'éther de pétrole (5 parties), on obtient par refroidissement et évaporation de petites lamelles très nettes ne présentant pas d'aiguilles au microscope. Fait rare pour les dérivés de l'acide cérotique.

Action de la chaleur. Production d'amide.



A 125°, avant toute fusion, le dégagement de CO² commence et au fur et à mesure que la décomposition a lieu le produit fond. La fusion est donc la conséquence de la décomposition. En d'autres termes, l'acide amidé est infusible, le produit fondu étant constitué par l'amide. La température est portée finalement à 150°-160° et maintenue un quart d'heure après que tout dégagement de gaz a cessé. Le résidu est dissous dans l'alcool chaud et la solution versée dans une grande quantité d'éther ordinaire (15 fois). Il se sépare immédiatement une petite quantité d'acide amidé non transformée, plus insoluble que l'amide dans l'éther, puis après filtration et évaporation, celui-ci se dépose avec tous les caractères de l'amide préparée par l'ammoniaque et le chlorure cérotique. Fusion = 109°-110°.

Conclusion. — L'acide amidé, obtenu par hydratation incomplète de l'acide cyanocérotique, se dédouble avant toute fusion en CO² et amide cérotique, mais la décomposition n'est pas complète.

Ces résultats viennent confirmer ceux qui ont été obtenus avec l'acide cyané.



Après avoir ainsi constaté la formation d'acide amidé et étudié ses produits de décomposition sous l'influence de la chaleur, j'ai continué l'hydratation dans les conditions

indiquées, c'est-à-dire par une solution alcoolique de potasse (un litre et quart d'alcool et 15^{gr} de potasse). La solution est chauffée au bain-marie à reflux jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque. Le dégagement, d'abord lent, s'accroît vers la 50^e heure et ne disparaît qu'à la 120^e heure. Le précipité obtenu par refroidissement a un aspect très différent du cyanocérotate de potassium. Il est parfaitement blanc (la solution étant à peine colorée en jaune paille), mais, au lieu d'être lourd et grenu, il est léger et floconneux. Il est reçu sur un filtre, lavé avec de l'alcool et essoré. Décomposé par de l'acide chlorhydrique au tiers, il fournit un acide qui absorbe de l'eau comme tous les autres dérivés de substitution de l'acide cérotique. Mais ce n'est pas un composé défini. J'ai essayé en vain de le purifier par des cristallisations fractionnées dans l'alcool, la benzine, l'éther, ou dans des mélanges en proportions variables de ces différents dissolvants. J'ai toujours obtenu des précipités gélatineux formés de longues aiguilles fondant entre 75° et 80°.

L'acide acétique cristallisable employé par Hell m'a donné de meilleurs résultats, mais sans qu'il m'ait été possible d'élever le point de fusion au-dessus de 92°.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu que ce produit brut contenait de l'acide oxycérotique dont j'ai déjà signalé la présence en parlant de l'acide cyané, l'acide bibasique cherché et un peu d'acide cérotique provenant de l'action prolongée de la potasse sur le précédent. Pour séparer ces trois corps, j'ai fait une première précipitation par l'acétate de magnésium en solution étendue; j'ai obtenu immédiatement à l'ébullition un précipité A et une liqueur B.

Le précipité A contient l'acide oxycérotique et une grande partie de l'acide bibasique. Ce précipité, lavé à l'alcool bouillant, puis essoré et desséché, est décomposé par l'acide chlorhydrique au tiers.

N'ayant rien obtenu de net avec les dissolvants déjà

signalés, je l'ai soumis à des précipitations fractionnées par l'acétate de baryum en solution alcoolique neutralisée par l'ammoniaque.

Produit.....	3 ^{gr} ,30
Alcool.....	400 ^{cc}

Pour chaque précipitation, on ajoute à la liqueur 0^{gr},15 d'acétate.

1^{re} précipitation :

Fusion de l'acide isolé.....	86°-87°
------------------------------	---------

Dosage du baryum

		Calculé pour (C ²⁴ H ⁴² O ²) ² Ba.
Matière.....	^{gr} 0,407	»
CO ³ Ba.....	0,097	»
Ba pour 100..	16,56	14,71

Ce premier précipité est donc formé en grande partie d'oxycérotate :

2 ^e précipitation.....	Ba pour 100 = 20,6
6 ^e »	Ba pour 100 = 23,6
Calculé pour : C ²⁴ H ⁴⁸ $\begin{matrix} \diagup \text{CO}^2 \\ \diagdown \text{CO}^2 \end{matrix}$ Ba.	Ba = 24,42

L'acide isolé de ce précipité commence à fondre à 112°. La fusion est complète à 114°.

Analyse élémentaire.

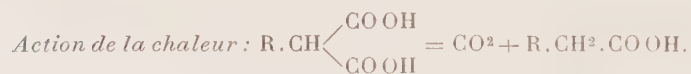
Acide isolé de la fraction 5, desséché avec précaution ; 0^{gr},172 de matière ont donné $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 = 0,462 \\ \text{H}^2\text{O} = 0,188 \end{array} \right.$.

		Calculé pour	
Trouvé.		C ²⁴ H ⁴⁸ $\begin{matrix} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$	C ²⁴ H ⁵⁰ $\begin{matrix} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$
C pour 100.....	73,26	73,24	73,64
H pour 100.....	12,14	11,74	11,82

Ces précipitations fractionnées montrent bien que le produit obtenu contenait de l'acide oxycérotique, qui abaisse la teneur en baryum des premiers précipités. L'acide bibasique séparé en présence de l'eau est en petits grains assez durs retenant peu d'eau. Sa réaction acide est énergique. Les parcelles humides mises en contact avec le papier de tournesol le colorent en rouge net. Il en est de même pour la teinture de tournesol en solution alcoolique. L'acide cérotique ne donne qu'une coloration rouge vineux. Cependant, quand on compare cette action de l'acide bibasique à celle de l'acide oxalique, on reconnaît que la coloration rouge n'est pas franchement pelure d'oignon : elle présente une teinte légèrement bleu violacé. Il n'en est pas moins intéressant de rencontrer des propriétés acides aussi énergiques dans un corps dont le poids moléculaire est aussi élevé. Ce fait, rapproché de la combinaison facile de l'acide cérotique avec la chaux éteinte à la température du bain-marie, paraît indiquer que la fonction acide garde son énergie, malgré la grande élévation du poids moléculaire.

Je me réserve de faire de cette question une étude spéciale.

La *liqueur* B contient de l'acide bibasique et un peu d'acide cérotique. Après évaporation de l'alcool, on isole ces acides par action d'un acide minéral étendu, puis on les fait cristalliser dans l'alcool et la benzine afin de les débarrasser de l'eau absorbée pendant les lavages.



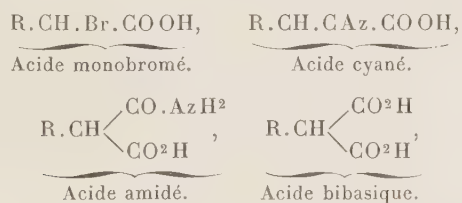
Ce mélange sec, soumis à l'action de la chaleur, commence à se décomposer au-dessous de 120°. Le gaz formé est de l'acide carbonique, dont le dégagement devient surtout rapide entre 130° et 150°. On élève finalement la

température à 200° qu'on maintient jusqu'à cessation complète de tout dégagement.

Le résidu de cette opération est de l'acide cérotique. En effet, additionné en solution alcoolique bouillante (400^{cc}) d'acétate de magnésie en excès, il ne donne pas de précipité à l'ébullition. Le précipité se forme par refroidissement et ne se redissout pas quand on porte de nouveau la liqueur à l'ébullition.

L'acide isolé par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ n'absorbe pas d'eau, il vient former au-dessus de celle-ci, à l'ébullition, une couche huileuse parfaitement transparente. Il fond à 77°. Ce sont là les caractères de l'acide cérotique. On peut donc conclure que l'acide bibasique est le plus facilement décomposable de tous les dérivés cérotiques. Dès 120°, il se dédouble en CO² et acide cérotique qui, d'ailleurs, se forme en petite quantité sous l'influence prolongée de la potasse alcoolique bouillante.

La décomposition, facile et régulière sous l'influence de la chaleur, des trois dérivés que nous venons d'étudier, les rapproche nettement des dérivés maloniques. Elle vient confirmer cette opinion que la substitution primitive du brome a eu lieu en position α par rapport à la fonction acide.



le départ de CO² pour les trois derniers dérivés donnant naissance au cérotonitrile, à la cérotamide et à l'acide cérotique.

Une nouvelle preuve, plus indirecte, résulte de l'analogie entre ces dérivés cérotiques et ceux que C. Hell et

Sadomsky ont obtenu avec l'acide stéarique (*voir* p. 91). Or ces auteurs ont montré que l'acide bibasique dérivé de l'acide stéarique était identique à l'acide hexadecylmalonique



obtenu par Guthzeit (¹) en faisant réagir l'iodure de cétyle sur l'éther malonique en présence du sodium et dont la constitution est certaine. On peut déduire de ces comparaisons que les dérivés cérotiques ont aussi des formules dans lesquelles les deux groupements fonctionnels sont voisins l'un de l'autre.

COMPARAISON ENTRE LES DÉRIVÉS DES ACIDES DES CIRES ET LES DÉRIVÉS DES ACIDES DES GRAISSES. — La comparaison entre les dérivés fournis par les acides cérotique et mélissique et par les acides des graisses vient confirmer la conclusion, tirée de l'étude des produits d'oxydation, que ces deux acides, extraits des cires, possèdent la même constitution et, par suite, sont les vrais homologues des acides palmitique, stéarique, etc., extraits des graisses.

En effet :

1° Les mêmes méthodes de préparation sont applicables aux acides des deux origines. Je n'ai jamais remarqué de différence sensible, même avec l'acide mélissique;

2° La variation des propriétés physiques est bien en rapport avec l'augmentation du poids moléculaire.

Les deux propriétés physiques les plus comparables sont la solubilité et le point de fusion.

La variation de la solubilité paraît des plus régulières et tout à fait en rapport avec le poids moléculaire.

Quant aux points de fusion, ils fournissent les mêmes conclusions, ainsi que le montre le Tableau comparatif suivant :

(¹) GUTHZEIT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCVI, p. 357.

Tableau comparatif des points de fusion.

Dérivés.	Acide myristique.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide cérétique.	Acide méliissique.
Glycérides { Mono.	"	58 ^o	61 ^o	78, $\frac{3}{8}$ ^o	91, 5 ^o
de synthèse { Di.	"	59	58	79, 5	93
Tri.	"	60	71	76, 5 $\frac{7}{77}$	89
Chlorure acide.	— 1 ^o	12	23	47	60
Amide.	102	106-107 ^o	108, 5-109 ^o	109	116
Nitrile.	19	31	41	58	70
Carbure saturé.	1, 5	18	28	53, 5-54	"
Monobromé.	31	51, 5-52	60	66, 5	79, 5
Éther éthylique du précédent.	"	liquide	35-36	46, 5	65
Bibromé.	"	$\left\{ \begin{array}{l} 29 \\ \text{par addition} \\ \text{de Br}^2 \\ \text{sur acide} \\ \text{hypogéique} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 27 \\ \text{p. addit.} \\ \text{de Br}^2 \\ \text{sur acide} \\ \text{oléique} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 30 \\ \text{Par substitution.} \end{array} \right\}$	47
Acide alcool.	51-51 ^o , 5	"	84-85	86, 5	97, 5
Acide amine.	253	"	221-222	215	205
Acide cyané.	"	75-76	83, 5	88	"
Acide amide.	"	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se} \\ \text{décomposé à} \\ 130-140 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se} \\ \text{décomposé à} \\ 130 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se} \\ \text{décomposé à} \\ 125 \end{array} \right\}$	"
Acide bibasique.	"	$\left\{ \begin{array}{l} 117-118 \\ \text{Se} \\ \text{décomposé à} \\ 150-160 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 121, 5-122 \\ \text{Se} \\ \text{décomposé à} \\ 120 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 112-114'' \\ \text{Se} \\ \text{décomposé à} \\ 120 \end{array} \right\}$	"

CONCLUSIONS.

Les expériences contenues dans la première Partie de ce Travail me permettent d'affirmer que le corps désigné jusqu'ici sous le nom d'*acide cérotique* est un mélange de deux acides bien définis.

L'un de ces acides est identique avec les acides mélissiques obtenus en oxydant par la chaux potassée les alcools myriciques ou mélissiques, extraits des différentes cires. Il existe dans le mélange dans la proportion de 40 pour 100 à peu près.

Quant au deuxième acide, le plus abondant, je lui conserve le nom d'*acide cérotique* pour rappeler son origine.

A cette conclusion générale, je puis ajouter les résultats particuliers suivants :

1° J'ai montré que les méthodes indiquées par les auteurs pour préparer l'*acide cérotique* (mélange d'*acides cérotique* et *mélissique*) ne permettaient pas de l'obtenir tout à fait exempt de matières neutres. Ces méthodes modifiées m'ont fourni de très bons produits, mais en petite quantité.

2° J'ai donné un procédé de préparation qui permet d'obtenir ce mélange d'acides en très grande quantité (700^{gr} à 800^{gr} pour une seule série d'opérations) et dans un état de pureté parfaite.

3° J'ai étudié méthodiquement les procédés susceptibles de réaliser la séparation de ces acides. J'ai indiqué la valeur relative de ces procédés et montré que la méthode par dissolutions fractionnées à l'alcool méthylique était incomparablement supérieure à toutes les autres. Aucune étude de ce genre n'existait pour les acides gras supérieurs.

4° J'ai vérifié méthodiquement la pureté des produits que j'avais obtenus, et j'ai indiqué aussi quelle était la valeur relative des différentes méthodes de vérification.

5° J'ai comparé les acides libres de la cire aux acides obtenus en oxydant les alcools de la myricine par la chaux potassée.

De cette comparaison résulte une double conclusion :

D'abord que les acides des deux origines sont identiques. Les nombres donnés par Brodie et Schwalb correspondaient à des corps purifiés incomplètement. En outre, me basant sur les grandes quantités d'acide cérotique que j'avais obtenues en oxydant les alcools de la myricine, j'ai pu conclure que l'alcool cérylique s'y trouve en quantité beaucoup plus grande qu'on ne l'admettait jusqu'à ce jour.

De toutes ces comparaisons, entre les acides mélistiques de diverses provenances, résulte une grande simplification dans l'étude de ce corps.

Dans la deuxième Partie :

1° J'ai étudié les produits d'oxydation des acides cérotique et mélistique et montré que ces deux corps avaient une constitution analogue à celle des acides des graisses. En effet, non seulement ils donnent les mêmes produits de dédoublement que ces derniers, mais par des oxydations ménagées, ils forment les acides des graisses eux-mêmes.

2° J'ai donné les propriétés des acides cérotique et mélistique purs, de leurs éthers méthylrique et éthylique et de quelques sels.

3° J'ai décrit treize composés dérivant de la fonction acide.

a. Éthers glycériques. — Aucun de ces corps n'existe dans la nature, les acides cérotique et mélistique se rencontrant toujours à l'état libre ou combinés aux alcools monoatomiques.

b. Chlorures acides, amides, nitriles, dont les propriétés physiques varient avec la plus grande régularité au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

c. Carbone saturé dérivé de l'acide cérotique. — Les

analyses des acides libres, éthers, sels et dérivés m'ont conduit à admettre pour l'acide méliissique la formule $C^{30}H^{60}O^2$, et pour l'acide cérotique $C^{25}H^{50}O^2$ au lieu de $C^{27}H^{54}O^2$ qui était admise jusqu'ici. Ces formules sont confirmées par l'étude de onze dérivés de substitution, qui forme la troisième Partie.

a. Acides monobromés. — Obtenus dans un grand état de pureté.

Acides bibromés. — Obtenus par substitution. Ces derniers n'avaient été préparés jusqu'ici, sauf pour certains termes très inférieurs, que par addition.

b. Acides alcools. — L'action de la chaleur sur ces corps a donné naissance à un corps analogue à l'acide dilactique, ce qui paraît indiquer que la fonction alcool est dans le voisinage immédiat de la fonction acide.

c. Acides amines. Dérivés cyané, amidé et bibasique de l'acide cérotique. — Ces corps se conduisent comme les dérivés maloniques. Leur décomposition facile sous l'influence de la chaleur vient confirmer cette conclusion, que l'atome d'hydrogène remplacé est attaché à un carbone en position α par rapport à la fonction acide.

Vu et approuvé :

Paris, le 4 mai 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 4 mai 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Méthodes de mesure des indices de réfraction. Application par l'auteur à quelques-uns des corps nouveaux qu'il a préparés.

Vu et approuvé :

Paris, le 4 mai 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 4 mai 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

22305

Quai des Grands-Augustins, 55.
